ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

30. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN"
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

DREISSIGSTER BAND

Mit 112 Textfiguren

(Ausgegeben Dezember 1924)

Mit Register für Band 26 bis 30

FRIEDR. VIEWEG & SOHN
AKT.-GES. BRAUNSCHWEIG

UND

JULIUS SPRINGER
BERLIN

1924

Unveränderter Nachdruck 1971
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Seite

P. P. Ewald, Über den Brechungsindex für Röntgenstrahlen und die Abweichungen vom Braggschen Reflexionsgesetz. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1924) 1

B. Gudden und R. Pohl, Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1924) 14

Hildegard Stücklen, Das Absorptionsspektrum des neutralen und des ionisierten Cadmiumatoms im Unterwasserfunken. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1924) 24

E. Wiegand, Über die Gesamtstrahlung des Leuchtkörpers der Nernstlampe bei verschiedenen Temperaturen. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1924) 40

J. Frenkel, Zur Theorie der Kohäsionskräfte in festen Dielektrika. II. (Eingegangen am 4. Oktober 1924) 50

Hans Thirring, Bemerkung zu einem Einwand gegen die spezielle Relativitätstheorie. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 18. Oktober 1924) 63

G. I. Pokrowski, Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1924) 66

Maria Fassbender, Untersuchungen über das negative Stickstoffbandenspektrum. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1924) 73

Witold Jazyna, Berichtigung zu der Arbeit: „Die thermodynamische Invariante usw.“ 92

Wilhelm Hanle, Über magnetische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1924) 93

A. Nádai, Über die Gleit- und Verzweigungsflächen einiger Gleichgewichtszustände bildsamer Massen und die Nachspannungen bleibend verzerrter Körper. Mit 33 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Oktober 1924) . . 106

G. P. Woronkoff und G. I. Pokrowski, Über die Polarisation des Lichts bei Reflexion an diffus reflektierenden Körpern. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1924) 139

N. Semenoff, Über die Berechnung der magnetischen Momente der Atome. (Eingegangen am 29. Oktober 1924) 151

Otto Halpern, Zur Theorie der Röntgenstrahlstreuung. (Eingegangen am 24. September 1924) 153

Felix Stumpf, Zur Frage der Quecksilberisotopen. (Eingegangen am 8. November 1924) 173

A. Günther-Schulze, Einige neue charakteristische Abstände bei der Glimmentladung. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1924) 175

P. Lindau, Über den Bau der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn. (Dritte Mitteilung.) (Eingegangen am 8. November 1924) 187

Th. Dreisch, Die Absorptionskoeffizienten einiger Flüssigkeiten und ihrer Dämpfe im Ultraroten unterhalb 3μ. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1924) 200

Walter Wessel, Zur Messung der Gitterenergie von Kristallen. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 11. November 1924) 217

Seite

Leo Kasarnowski, Zur Geschichte der Erzeugung gerader und gebrochener Relativfrequenzen mit Eisendrosseln ohne Vormagnetisierung. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 7. November 1924) 225

K. Schaposchnikow, Newtonsche Mechanik und Lichtquanten. (Eingegangen am 3. November 1924) 228

Richard Gans, Molekulare Lichtzerstreuung in Flüssigkeiten. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 18. November 1924) 231

A. Gyemant, Die Hydratation der Ionen. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 18. November 1924) 240

L. S. Ornstein und H. C. Burger, Lichtbrechung und Zerstreuung nach der Lichtquantentheorie. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 12. November 1924) . . . 253

M. Czerny und G. Hettner, Messungen der thermischen Gleitung von Gasen. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 14. November 1924) 258

K. Butkow, Über die experimentelle Bestimmung der Aberrationen mit Hilfe des Twymanschen Interferometers. (Vorgetragen vor dem vierten russischen physikalischen Kongreß in Leningrad am 16. September 1924.) Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 3. November 1924) 268

Helmuth Hausen, Bemerkung über den Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme c_v, der inneren Energie U und der Zustandsgleichung der Körper auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. (Entgegnung auf die gleichnamige Arbeit von Herrn Witold Jazyna.) (Eingegangen am 6. September 1924) 277

H. Hausen, Zur physikalischen Begründung des sogenannten „reziproken Theorems". Entgegnung auf die gleichnamige Arbeit von Herrn Witold Jazyna. (Eingegangen am 13. November 1924) 280

F. Henning, Über die effektive Wellenlänge von Farbgläsern bei der optischen Pyrometrie. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 26. November 1924) 285

P. Jordan, Zur Theorie der Quantenstrahlung. (Eingegangen am 30. November 1924) 297

L. Holborn und J. Otto, Über die Isothermen von Helium, Stickstoff und Argon unterhalb 0^0. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1924) 320

A. Landé, Über den quadratischen Zeemaneffekt. (Eingegangen am 4. November 1924) 329

Berichtigungen 340

Erwin Schrödinger, Über die Rotationswärme des Wasserstoffs. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 24. November 1924) 341

B. Walter, Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Wellenlänge einer Absorptionsgrenze, sowie über die K-Absorptionsgrenzen des Nickels und des Zinks. (Eingegangen am 2. Dezember 1924) 350

Derselbe, Über die Niveauwerte der Röntgenspektren der chemischen Elemente. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1924) 357

Witold Jazyna, Zum Beweis und zur Begründung des reziproken Theorems. (Eingegangen am 4. Oktober 1924) 372

Derselbe, Über die physikalische Bedeutung des reziproken Theorems. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 4. Oktober 1924) 376

Berichtigungen 379

Autorenregister 380

Register für Band 26 bis 30 382

Über den Brechungsindex für Röntgenstrahlen und die Abweichungen vom Braggschen Reflexionsgesetz.

Von **P. P. Ewald** in Stuttgart.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1924.)

Die Abweichungen vom Braggschen Gesetz, wie sie von Bergen Davis und seinen Schülern nach einer neuen Methode mit großer Genauigkeit gemessen worden sind, stehen in bester Übereinstimmung zu der vom Verf. früher entwickelten Interferenztheorie. Die Verwertung der Messungen nach einer Stenströmschen und analogen Formeln, läßt sich aus der allgemeinen Theorie rechtfertigen. Ebenso die Folgerungen über die Darstellbarkeit des Brechungsindex durch die übliche optische Dispersionsformel (die aber im Gegensatz zum optischen Fall keine eigentlich unbekannten Koeffizienten enthält). Einige Bemerkungen über die Präzisionsmessungen von Wellenlängen sowie über die Hjalmarschen Messungen zum Braggschen Gesetz.

Über den in der Überschrift genannten Gegenstand habe ich bereits verschiedentlich geschrieben[1]); neuere experimentelle Arbeiten von Bergen Davis und seinen Schülern[2]) lassen es wünschenswert erscheinen, darauf zurückzukommen. Der Fortschritt in diesen Arbeiten gegenüber den älteren[3]) und neueren[4]) Präzisionsmessungen von E. Hjalmar besteht darin, daß eine starke Vergröberung der Abweichungen vom Braggschen Gesetz erzielt wird, wenn die Reflexion nicht symmetrisch zur Oberfläche des Kristalls geschieht, sondern so, daß der einfallende Strahl fast tangential zur Oberfläche läuft [also Reflexion an Netzebenen, die unter einem Winkel φ gegen die Oberfläche geneigt sind (siehe Fig. 3)]. Dieser Umstand macht es möglich, die Abweichungen an gesunden Kristallen bekannter Struktur genau zu messen — Bergen Davis und Nardroff verwenden Pyrit —, während die älteren Messungen auf strukturell unerforschte Kristalle, wie Gips und Zucker, beschränkt waren, deren großer Netzebenenabstand den Effekt begünstigt (siehe Zitat 1 c). Die Abweichungen des wahren Reflexionswinkels von dem aus der Braggschen Formel folgenden, betragen bei Pyrit, Reflexion an der Würfelfläche und symmetrischer Lage beider Strahlen etwa 3 Bogensekunden und werden

---

[1]) a) Ann. d. Phys. **54**, 519—597, 1918; b) Phys. ZS. **21**, 617—619, 1920; c) ZS. f. Phys. **2**, 332—342, 1920. Zitiert als 1 a, 1 b, 1 c.

[2]) Bergen Davis u. R. v. Nardroff, Proc. Nat. Acad. Sc. **10**, 60, 1924; sowie dieselben, ebendort **10**, 384, 1924; ferner R. v. Nardroff, Phys. Rev. **24**, 143, 1924.

[3]) ZS. f. Phys. **1**, 439, 1920.

[4]) ZS. f. Phys. **15**, 65, 1923.

bis auf 159″ vergrößert, wenn der einfallende Strahl nur mehr unter einer Neigung von 12′ 44″ gegen die Kristalloberfläche eintritt (s. Tabelle 2).

Die Deutung, die Bergen Davis seinen Ergebnissen gibt, beruht auf einer von Stenström, dem experimentellen Entdecker der Abweichungen vom Braggschen Gesetz, aufgestellten Formel [1]). Ihr liegt die Vorstellung zugrunde, daß die Röntgenstrahlen im Kristallinnern eine von c abweichende Geschwindigkeit $q = c/\mu$ haben (μ = Brechungsindex für Röntgenstrahlen) und dementsprechend die Bedingung für maximale Verstärkung der an benachbarten Netzebenen reflektierten Teilwellen

$$n\lambda' = 2d \sin \vartheta' \tag{1}$$

mit einer Wellenlänge λ' und einem Winkel ϑ' anzusetzen ist, die von den Vakuumwerten λ und ϑ abweichen. Werden die Reflexionen zweier Ordnungen n und m unter den Winkeln ϑ_n und ϑ_m beobachtet, so läßt sich daraus

$$\delta = 1 - \mu \tag{2}$$

berechnen:

$$\delta = \frac{1}{2} \frac{\left(\frac{\sin \vartheta_n}{n}\right)^2 - \left(\frac{\sin \vartheta_m}{m}\right)^2}{\left(\frac{\cos \vartheta_n}{n}\right)^2 - \left(\frac{\cos \vartheta_m}{m}\right)^2} \quad \text{(Stenström)}. \tag{3}$$

Auf Grund dieser Stenströmschen und analogen, aus der gleichen Vorstellung abgeleiteten Formeln erhält Bergen Davis aus den in Tabelle 2 wiedergegebenen Messungen für vier Wellenlängen folgende Werte von δ (als $\delta_{\text{experim.}}$ bezeichnet):

Tabelle 1. Brechungsvermögen für Röntgenstrahlen [2]).

λ		δ experim.	δ berechnet
0,6310	Mo	$2{,}87 \pm 0{,}20 \cdot 10^{-6}$	$2{,}64 \cdot 10^{-6}$
0,7077	Mo	$3{,}35 \pm 0{,}20 \cdot 10^{-6}$	$3{,}31 \cdot 10^{-6}$
1,389	Cu	$13{,}2 \pm 0{,}4 \cdot 10^{-6}$	$13{,}53 \cdot 10^{-6}$
1,537	Cu	$17{,}6 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-6}$	$17{,}6 \cdot 10^{-6}$

Die letzte Spalte dieser Tabelle gibt die δ-Werte, welche man auf Grund der üblichen Lorentz-Planckschen Dispersionsformel erhält:

$$\delta = \frac{e^2}{2\pi m}\left(\frac{N_1}{\nu^2 - \nu_1^2} + \frac{N_2}{\nu^2 - \nu_2^2} + \cdots\right) \tag{4}$$

[1]) W. Stenström, Experim. Unters. der Röntgenspektra. Diss. Lund, 1919.

[2]) In dieser Tabelle aus der Arbeit 2b sind die Ergebnisse der drei unter 2) zitierten Arbeiten vereint.

(N_i = Anzahl Elektronen in Kubikzentimeter von der Eigenschwingungszahl ν_i). Bei den kurzen Wellenlängen (Mo $K\beta$ und Mo $K\alpha$) dürfen mit geringem Fehler alle Elektronen als „frei" angesehen werden, da sowohl im Fe- als S-Atom alle kritischen Frequenzen weitabliegen von den Molybdän-K-Linien. Die ν_i^2 sind gegen die ν^2 sehr klein und die beiden δ-Werte 2,64 und 3,31 verhalten sich fast wie die Quadrate der Wellenlängen: $3{,}31 : 2{,}64 = 1{,}254$ $(0{,}708 : 0{,}631)^2$ gegen $\lambda_1^2 : \lambda_2^2 = 1{,}259$. Die langwellige Cu-$K$-Strahlung jedoch kommt schon in merkliche Nähe der Fe- und S-K-Absorptionsgrenzen $\lambda_K = 1{,}7396$ Å und 5,023 Å. Wird deren Frequenz als ν_1 und ν_2 in die ersten Glieder von (4) eingesetzt und zugleich N_1 und N_2 gleich der doppelten bzw. vierfachen Molekülzahl im Kubikzentimeter des Pyrit, so ergeben sich die oben angeführten berechneten δ-Werte in vorzüglicher Übereinstimmung mit den aus dem Experiment entnommenen. Bergen Davis benutzt diese Versuche geradezu zu einer von allen bisherigen unabhängigen Prüfung der Bohrschen Besetzungszahlen, indem er zeigt, daß mit einem oder drei K-Elektronen in Fe und S keine Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu erzielen ist, sondern nur mit zwei.

Trotz dieser erfreulichen und höchst bemerkenswerten Übereinstimmungen scheint mir die gedankliche Grundlage der Bergen Davisschen Rechnungen anfechtbar oder zumindest einer Begründung bedürftig. Die Verhältnisse bei Röntgenstrahlen liegen nicht so einfach wie bei sichtbarem Licht in einem isotropen Körper, wo in der Tat der Brechungsindex für eine Frequenz eine wohldefinierte Materialkonstante ist. Bereits bei Lichtwellen, die sich in einem Kristall ausbreiten, genügt nicht eine Konstante, sondern der Brechungsindex ist eine mit der Strahlrichtung und der Schwingungspolarisation veränderliche Größe. Diese langsame Richtungsabhängigkeit des Lichtindex verwandelt sich bei Röntgenstrahlen in Kristallen in eine sehr plötzliche, die sich innerhalb weniger Bogenminuten bei solchen Ausbreitungsrichtungen abspielt, bei denen (infolge „Spiegelung" an inneren Netzebenen) mehrere Interferenzstrahlen gekoppelt auftreten müssen. Nur wenn an keiner einzigen inneren Netzebene eine Reflexion möglich ist, haben wir einen isolierten Röntgenstrahl im Kristallinnern (den Strahl 000 in der Bezeichnung der Interferenztheorie) und auf dessen Ausbreitung ist allerdings die gewöhnliche Dispersionstheorie und Formel (4) anwendbar. Entstehen aber Interferenzstrahlen von merklicher Stärke neben 000, so bedeutet dies

eine besondere geordnete Form von Wechselwirkung und diese bewirkt genau wie in der Dispersionstheorie des Lichtes eine Änderung des Brechungsindex. Es ist hiernach ohne weiteres begreiflich, daß gerade dann, wenn bei Spiegelung an einem Kristall ein reflektierter Strahl gewonnen wird, die Anwendung der gewöhnlichen Dispersionsformel ihre Berechtigung verliert. Hingegen sind in der konsequent durchgeführten „Dispersionstheorie" der Röntgeninterferenzen (Zitat 1 a) die Grundlagen für eine einwandfreie Verwertung der Bergen Davisschen Messungen (natürlich nur auf „klassischer" Basis) gegeben.

Wir nehmen zuerst den Fall der Anwendbarkeit der gewöhnlichen Dispersionsbetrachtungen vor: ein Röntgenstrahl von der Frequenz ω. Im Kristall mögen verschiedene Atomarten, bzw. in ihnen verschiedene Resonatorensorten enthalten sein (Massen m_t, Ladungen e_t, Eigenfrequenzen ω_t, Ausschwingungen $\mathfrak{s}_t$). Jede Resonatorensorte schwinge gleichartig, wie unter dem Antrieb durch eine ebene Welle („Primärstrahl") von der Ausbreitungsgeschwindigkeit $q = c/\mu$. Sie erzeugt dann ein Feld in Richtung des Primärstrahls von der Stärke

$$-4\pi N_t \frac{\mu^2}{1-\mu^2} e_t \mathfrak{s}_t \text{ (vgl. Formel (7) in Zitat 1 a).} \tag{5}$$

Das Gesamtfeld $\mathfrak{E}$, das durch Summation über die Resonatorensorten t entsteht, regt die Resonatoren zu ihren Schwingungen an. Da jeder eine Schwingungsgleichung von der Form

$$m_t(\omega_t^2 - \omega^2)\mathfrak{s}_t = e_t \mathfrak{E} \tag{6}$$

befolgt, erhält man

$$\mathfrak{E} = -\frac{4\pi\mu^2}{1-\mu^2} \sum N_t e_t \mathfrak{s}_t = -\frac{4\pi\mu^2}{1-\mu^2} \sum \frac{N_t e_t^2/m_t}{\omega_t^2 - \omega^2} \cdot \mathfrak{E}.$$

Hieraus folgt

$$\frac{\mu^2}{1-\mu^2} = -\frac{1}{2} \frac{1}{\Sigma\, 1/\Omega_t}, \tag{7}$$

wo

$$\Omega_t = \frac{1}{2\pi N_t} \left(\frac{m}{e^2}\right)_t (\omega_t^2 - \omega^2). \tag{7'}$$

Setzt man $\mu = 1 - \delta$ und betrachtet δ als sehr klein gegen 1, so ist unter Vernachlässigung von δ^2:

$$\frac{1}{\delta} = -\frac{1}{\Sigma\, 1/\Omega_t}$$

oder unter Einführung von

$$1/\mathfrak{Q} = \Sigma\, 1/\mathfrak{Q}_t = 2\pi \sum_t \frac{N_t (e^2/m)_t}{\omega_t^2 - \omega^2} \tag{8}$$

$$\delta = -\frac{1}{\mathfrak{Q}}. \tag{9}$$

Wir nennen $\mathfrak{Q}$ (vgl. 1 a, S. 543) wegen seiner Bedeutung in der Schwingungsgleichung (6) den dynamischen Widerstand des Kristalls, $\mathfrak{Q}_t$ den einer Resonatorenart. Im Normalfall der Röntgenstrahlen ist ω^2 größer als alle ω_t und daher alle $\mathfrak{Q}_t$ sowie $\mathfrak{Q}$ negativ, μ also kleiner als 1. Bei Annäherung an eine Resonatorenfrequenz überwiegt der Einfluß eines Terms in (8) und es entsteht die übliche Dispersionskurve. Überhaupt ist (8) inhaltlich identisch mit (4). Die Größenordnung von $\mathfrak{Q}$ ergibt sich für mittlere Verhältnisse zu etwa 10^6 (vgl. 1 a, S. 545).

Der bisher betrachtete Fall eines einzigen Interferenzstrahls ist von Interesse für die neuerlichen Versuche, die Totalreflexion von Röntgenstrahlen an nicht kristallinen Substanzen, wie Glas, nachzuweisen [1]). Der Winkel der Totalreflexion stimmt in der Tat gut zu einem Brechungsindex der geforderten Größe. Bei Totalreflexion an mikrokristallinem Material (Blei, Compton) ist es ebenfalls erlaubt, von einem Brechungsindex des Materials für Röntgenstrahlen im obigen Sinne zu sprechen, da mit dieser Reflexion keine Braggsche Reflexion notwendig verknüpft ist, d. h. kein Auftreten eines zweiten Interferenzstrahls. (Natürlich kann an einem Mikrokriställchen gleichzeitig auch ein Interferenzstrahl entstehen; das hat eine Beeinflussung des Grenzwinkels der Totalreflexion für diesen Kristall zur Folge. — Es wird aber im ganzen ein seltenes Ereignis bleiben.) Auch an der Grenzfläche eines großen Kristalls wird man einen festen Winkel der Totalreflexion nachweisen können, solange kein zweiter Interferenzstrahl entsteht. Sollte dies aber der Fall sein, so wird der Grenzwinkel der Totalreflexion davon beeinflußt.

Zur Berechnung der Abweichungen vom Braggschen Gesetz jedoch reicht die Kenntnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeit eines Einzelstrahls

---

[1]) A. H. Compton, Phil. Mag. **45**, 1125, 1923; H. E. Strauss, Nature **114**, 88, 1924 (Totalreflexion an Kronglas photographisch festgestellt); M. Siegbahn, Fysisk Tidsskr. **21**, 170, 1923 (photograph. Nachweis der Totalreflexion an Ag-Oberflächen).

nicht aus, weil bei diesem Versuch stets zwei Strahlen (und, wie wir annehmen wollen, nur zwei Strahlen), der Primärstrahl und der reflektierte, zusammen auftreten.

Die Dispersionstheorie für zwei Strahlen ist in der Arbeit 1a nur für ein einfaches rhombisches Translationsgitter durchgeführt worden. Ihre Erweiterung auf allgemeine Kristallgitter, die demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden soll, ergibt, daß für die Abweichungen vom Braggschen Gesetz nur ein Unterschied entsteht: daß statt des dynamischen Widerstandes der einen Resonatorensorte des einfachen Gitters die für den Kristall gültige Größe $\mathfrak{Q}$ [nach Gl. (8)] eintritt.

Wir betrachten zuerst die symmetrische Reflexion. Wie beim einfachen Kristall wird ein ebener monochromatischer einfallender Strahl reflektiert, wenn der Einfall annähernd unter dem Braggschen Winkel ϑ_0 geschieht. Die Reflexion ist nicht gemäß der Braggschen Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta_0 \tag{10}$$

auf einen mathematisch scharf bestimmten Einfallswinkel ϑ_0 beschränkt, sondern findet nach Fig. 1 innerhalb eines gewissen Winkelbereichs statt, welcher — und das ist für den Nachweis der Abweichungen wesentlich — unsymmetrisch zum Braggschen Winkel gelegen ist. Wir werden uns insbesondere auf den Bereich beschränken können, in welchem die gesamte Energie des einfallenden Strahls in den reflektierten übergeht (Totalreflexion). Beim einfachen Kristallgitter ist die Breite dieses Bereichs [siehe Formel (3) in 1c]

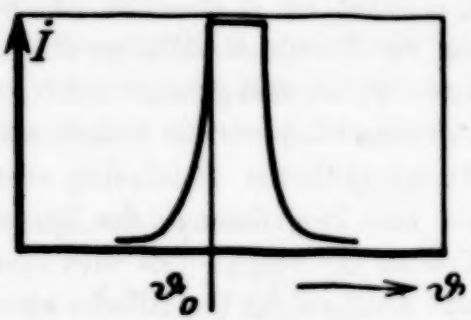


Fig. 1.
Theoretischer Verlauf der Intensität des reflektierten Strahles in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ϑ.

$$\Delta\vartheta = -\frac{4}{\mathfrak{Q}} \frac{1}{\sin 2\vartheta_0} \tag{11}$$

und er schließt unmittelbar an den Winkel ϑ_0 an. Seine Mitte, und damit der spektrographisch feststellbare Reflexionswinkel, liegt bei

$$\vartheta_m = \vartheta_0 + \frac{1}{2}\Delta\vartheta = \vartheta_0 - \frac{2}{\mathfrak{Q} \sin 2\vartheta_0}. \tag{12}$$

Im zusammengesetzten Kristallgitter bleibt diese Formel zu Recht bestehen, wenn nur unter $\mathfrak{Q}$ der dynamische Widerstand des ganzen

Kristalls verstanden wird. Die Einzelheiten in der Basisanordnung sind auf die Verschiebung der Linienmitte ohne Einfluß. Hingegen hängt von der Basisanordnung die Breite des Gebiets der Totalreflexion ab: es schließt im allgemeinen nicht mehr an den Winkel ϑ_0 an, sondern ist (im „normalen" Fall, alle $\omega_t < \omega$) schmäler als beim einfachen Gitter.

Dieser Umstand ist von Wichtigkeit für die Beurteilung der Hjalmarschen Messungen[1]) und ihrer Übereinstimmung mit der Theorie: nach der unvollständigen Theorie müßten nämlich die Linienränder bei den Braggschen Winkeln ϑ_0 einsetzen; was nicht der Fall ist und scheinbar gegen die theoretische Deutung der Erscheinung spricht. Die Abweichungen, auch der Linienränder von den Braggschen Winkeln, lassen sich jedoch bei Berücksichtigung einer „Basis" erklären und zu den Intensitäten der Linien in Beziehung setzen — was aber der späteren Veröffentlichung vorbehalten sei. Hingegen zeigt sich, daß die — geringen — Differenzen, die noch zwischen den experimentellen Ergebnissen Hjalmars und der theoretischen Abhängigkeit der Abweichungen von der Ordnungszahl der Reflexion bestehen — am besten zu übersehen an Herrn Hjalmars Kurvenbildern, Fig. 8, l. c. —, durch die für den Kristall mit Basis vervollständigte Theorie soweit nicht behoben werden.

Um auf die Bergen Davisschen Versuche zu kommen, ist es nötig, die (zur Oberfläche des Kristalls) unsymmetrische Reflexion zu betrachten. Fig. 17 meiner Arbeit 1 a ist bereits für diesen Fall gezeichnet. Sie ist hier als Fig. 2 in etwas anderer Lagerung wiederholt. Die schraffierte Linie gibt die Kristalloberfläche an, die Strahlen $\overrightarrow{L\,1}$ und $\overrightarrow{L\,2}$ haben die Richtungen von einfallendem und reflektiertem Strahl und die Längen $k_0 = \frac{\omega}{c}$. Diese Länge ist als sehr groß gegen die anderen vorkommenden Längen, insbesondere LS, anzusehen (Größenordnung 10^6 mal so groß). Die strichpunktierte Linie gibt die Lage der reflektierenden Netzebenen. Die Winkelbezeichnungen ϑ und φ und $\psi = \vartheta - \varphi$ sind an der Figur verständlich. Um die Ausbreitungsweise der Röntgenwellen zu übersehen, hat man eine Dispersionsfläche einzuzeichnen. Das ist hier eine Hyperbel, deren Asymptoten senkrecht zu

[1]) Zitat 4, S. 7.

den Strahlen 1 und 2 stehen, deren Mittelpunkt auf der Symmetrielinie zwischen den Strahlen um die Strecke

$$x_0 = -\frac{k_0}{\Omega \cos \vartheta_0}$$

von L aus verschoben ist (positiv, wie gezeichnet, wenn Ω negativ) und deren Breite (a-Achse) von der Basisanordnung abhängt. (Beim einfachen Gitter ist $1/a = \Omega \cos \vartheta$, so daß die eine Hyperbelschale durch den „Lauepunkt“ L hindurchgeht; bei Basisgittern hängt die Breite vom Strukturfaktor für den reflektierten Strahl ab.)

Wir interessieren uns hier nur für die Lage der Mitte des Gebiets der Totalreflexion. Man findet sie, indem man im Hyperbelmittelpunkt

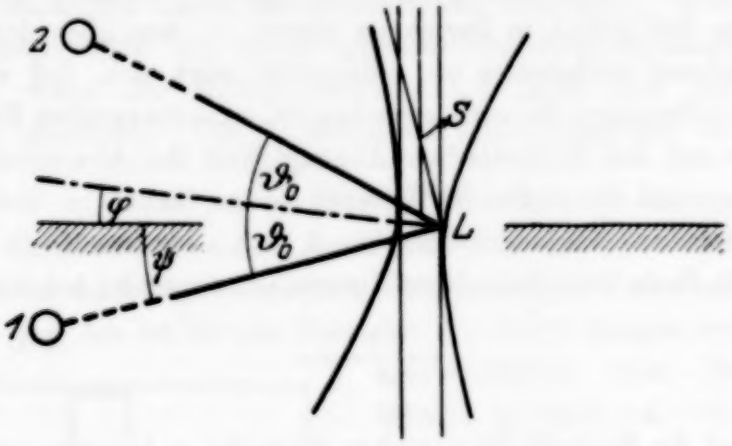


Fig. 2.

Lage der Dispersionsfläche und des Gebiets der Totalreflexion bei unsymmetrischer Reflexion.

die Senkrechte zur Kristalloberfläche errichtet und mit der in L errichteten Normalen zum Strahl 1 zum Schnitt bringt. Die Verbindungsgerade des Schnittpunktes S mit dem Punkt 1 gibt die Richtung des einfallenden Strahls in dem Augenblick, in dem die Mitte des Gebiets der Totalreflexion erreicht wird, also die der Messung zugängliche Reflexionsrichtung ϑ. (Für die Begründung dieser Konstruktion sei auf 1 a verwiesen.) Da $\overrightarrow{L\,1}$ die nach der Braggschen bzw. Laueschen Theorie bei Reflexion zu erwartende Richtung des einfallenden Strahls ist (Winkel ϑ_0 gegen Netzebenen), so ist die Winkelabweichung gegeben durch

$$\vartheta - \vartheta_0 = \frac{LS}{k_0}.$$

Man findet an dem Dreieck: Hyperbelmitte, L, S:

$$LS = x_0 \frac{\cos\varphi}{\sin\psi} = -\frac{k_0}{\Omega} \frac{\cos(\vartheta_0 - \psi)}{\cos\vartheta_0 \sin\psi} = -\frac{k_0}{\Omega} (\operatorname{cotg}\psi + \operatorname{tg}\vartheta_0),$$

und somit

$$\Delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_0 = -\frac{1}{\Omega} (\operatorname{cotg}\psi + \operatorname{tg}\vartheta_0). \tag{13}$$

Bei festem Winkel ϑ_0, d. h. Reflexion der gleichen Wellenlänge in gleicher Ordnung an denselben Netzebenen, wird die Abweichung vom Braggschen Winkel um so größer, je kleiner ψ, d. h. je streifender der Einfall geschieht. Hierauf beruht die Wirksamkeit der Bergen Davisschen Versuchsanordnung. Wie man an der Konstruktion und an der Formel erkennt, wird die Abweichung vom Braggschen Winkel verringert, wenn einfallender und reflektierter Strahl in bezug auf die Oberfläche vertauscht werden (d. h. ψ ersetzt wird durch $2\vartheta - \psi$). Es ergibt sich als Bedingung, um bei spektroskopischen Untersuchungen die Komplikation durch die Abweichungen vom Braggschen Gesetz auf ein Minimum herabzusetzen, daß der reflektierte Strahl möglichst streifend aus der Oberfläche des Kristalls austreten soll.

Zahlenmäßig ist diese Vereinfachung für die Präzisionsbestimmung von Wellenlängen allerdings noch nicht ausreichend. Bei streifendem Austritt des reflektierten Strahls gilt die zu (13) analoge Formel (13') [aus (13) mit $\psi = 2\vartheta$ zu erhalten]:

$$\vartheta - \vartheta_0 = -\frac{1}{\Omega} \frac{1}{\sin 2\vartheta_0}.$$

Das Verhältnis der Abweichungen vom Braggschen Winkel ϑ^0 ist also bei symmetrischer und bei streifender Reflexion

$$\frac{\Delta\vartheta_{\text{symmetrisch}}}{\Delta\vartheta_{\text{streifend}}} = (\operatorname{cotg}\vartheta_0 + \operatorname{tg}\vartheta_0) \cdot \sin 2\vartheta_0 = 2.$$

Immerhin läßt sich durch Kombination der Messungen bei symmetrischer und bei streifender Reflexion die Größe der an den gemessenen Winkeln ϑ anzubringenden Korrektion feststellen, was bisher erst durch Messung in mehreren Ordnungen geschehen war.

Mit Hilfe der in Gl. (12) ausgedrückten Beziehung läßt sich nun auch ein Urteil über die Richtigkeit der in Gl. (1) wiedergegebenen Stenströmschen Formel gewinnen, die für symmetrische Reflexion, $\vartheta = \psi$ (Fig. 3), gilt.

Wir erhalten aus (12) näherungsweise

$$\vartheta - \vartheta_0 = -\frac{1}{\Omega}(\operatorname{cotg}\vartheta_0 + \operatorname{tg}\vartheta_0),$$

$$\sin\vartheta = \sin\vartheta_0 - \frac{1}{\Omega}\cos\vartheta_0(\operatorname{cotg}\vartheta_0 + \operatorname{tg}\vartheta_0) + \cdots,$$

$$\cos\vartheta = \cos\vartheta_0 + \frac{1}{\Omega}\sin\vartheta_0(\operatorname{cotg}\vartheta_0 + \operatorname{tg}\vartheta_0) + \cdots,$$

ferner für die Reflexion n-ter Ordnung mit leichtverständlicher Bezeichnung

$$\frac{\sin\vartheta_n}{n} = \frac{\lambda}{2d} - \frac{1}{\Omega}\frac{\cos\vartheta_{0n}}{n}(\operatorname{cotg}\vartheta_{0n} + \operatorname{tg}\vartheta_{0n})$$

und

$$\frac{\sin^2\vartheta_n}{n^2} - \frac{\sin^2\vartheta_m}{m^2} = -\frac{1}{\Omega}\frac{\lambda}{d}\left(\frac{1}{n}\frac{\cos^2\vartheta_{0n}}{\sin\vartheta_{0n}} - \frac{1}{m}\frac{\cos^2\vartheta_{0m}}{\sin\vartheta_{0m}}\right)$$

$$= -\frac{2}{\Omega}\left(\frac{\cos^2\vartheta_{0n}}{n^2} - \frac{\cos^2\vartheta_{0m}}{m^2}\right) = -\frac{2}{\Omega}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) + \cdots$$

Analog wird

$$\frac{\cos^2\vartheta_n}{n^2} - \frac{\cos^2\vartheta_m}{m^2} = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} + \frac{2}{\Omega}\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{m}\right) + \cdots$$

Die Bildung des Stenströmschen Ausdrucks ergibt also bei Vernachlässigung der 2. Potenzen von $1/\Omega$ in der Tat den Brechungsindex:

$$\frac{1}{2}\frac{\dfrac{\sin^2\vartheta_n}{n^2} - \dfrac{\sin^2\vartheta_m}{m^2}}{\dfrac{\cos^2\vartheta_n}{n^2} - \dfrac{\cos^2\vartheta_m}{m^2}} = -\frac{1}{\Omega} = \delta.$$

Man wird fragen, ob diese Übereinstimmung der Endformel mit der ausführlichen Theorie nicht ihrerseits eine Bestätigung der einfachen Stenströmschen Überlegung bedeutet, die im ersten Abschnitt skizziert worden ist. Dies kann wohl nur bedingt bejaht werden. Wie oben gezeigt wurde, führt die Fortpflanzung eines Strahls zwar zum Brechungsindex δ. Aber durch die Wechselwirkung von primärem und reflektiertem Strahl tritt eben zunächst eine Abänderung jenes Brechungsindex ein und es ist deshalb von vornherein gar nicht sicher, ob man, um die Mitte des Reflexionsbereichs zu finden, von dem auf den isolierten Strahl bezüglichen Index Gebrauch machen darf, wie es Stenström tut. Ein tatsächlicher Unterschied der Theorien kommt zutage, wenn der Winkelbereich der Totalreflexion erklärt werden muß, wozu die Stenströmsche Überlegung in ihrer jetzigen Form jedenfalls unzureichend wäre. Doch haben die Messungen darüber zurzeit noch nicht die genügende Genauigkeit.

Die Bergen Davis-v. Nardroffschen Messungen wurden wie folgt ausgeführt (Fig. 3; die Bezeichnung der Ebenen ist die gleiche wie in Fig. 2): der Kristall wurde zunächst auf Reflexion bei streifendem Einfall ($\measuredangle \psi$) eingestellt und dann gedreht, bis wieder Reflexion in der gleichen Ordnung an den Würfelflächeneintrat. Abgesehen von den Abweichungen vom Braggschen Gesetz würde das eine Drehung von $180 - 2\,\vartheta_0$ erfordern. Diese zweite Lage des Kristalls ist punktiert

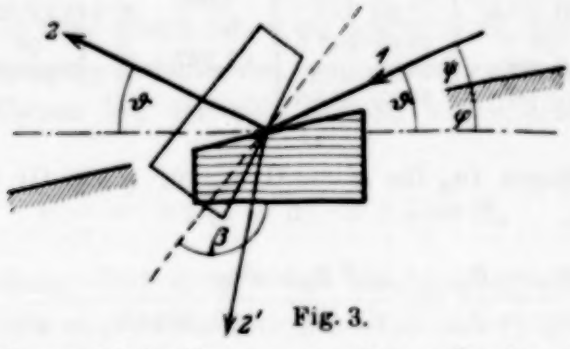


Fig. 3.

Kristallumklappung bei den Messungen von Bergen Davis-v. Nardroff.

eingezeichnet. Der Drehwinkel β des Kristalls wurde gemessen. In Wirklichkeit sind die beiden Reflexionsstellungen nach Gl. (13)

$$\vartheta_1 = \vartheta_0 + (\Delta\vartheta)_1 \quad \text{und} \quad \vartheta_2 = \vartheta_0 + (\Delta\vartheta)_2,$$

somit

$$\beta = 180 - \vartheta_1 - \vartheta_2 = 180 - 2\,\vartheta_0 - (\Delta\vartheta)_1 - (\Delta)\,\vartheta_2).$$

Bergen Davis führt in seinen Tabellen den Winkel $\alpha = \frac{1}{2}(180^0 - \beta)$ auf, für den wir unter Einsetzung der angenäherten Werte $\psi_1 = \vartheta_0 - \varphi$, $\psi_2 = \vartheta_0 + \varphi$ (Fig. 3) erhalten:

$$\alpha = \vartheta_0 + \frac{(\Delta\vartheta)_1 + (\Delta\vartheta)_2}{2}$$

$$= \vartheta_0 - \frac{1}{2\,\Omega}\,[\operatorname{cotg}(\vartheta_0 - \varphi) + \operatorname{cotg}\vartheta_0 + \varphi) + 2\operatorname{tg}\vartheta_0]. \qquad (14)$$

Insbesondere ist bei symmetrischer Reflexion

$$(\alpha)_{\varphi=0} = \vartheta_0 - \frac{1}{\Omega}(\operatorname{cotg}\vartheta_0 + \operatorname{tg}\vartheta_0) = \vartheta_0 - \frac{2}{\Omega}\,\frac{1}{\sin 2\,\vartheta_0}. \qquad (14')$$

In der folgenden Tabelle ist eine Übersicht über die Bergen Davisschen Messungen gegeben; die Einzelwerte bei Kupferstrahlung entstammen einer freundlichen brieflichen Mitteilung von Herrn Bergen Davis, für die ich ihm bestens danken möchte.

Die Verwertung dieser Zahlen kann auf mannigfache Weise geschehen. Das Nächstliegende ist, aus den Formeln (14) eine der Unbekannten ϑ_0 und $1/\mathfrak{Q}$ zu eliminieren, indem man für jede Wellenlänge

Tabelle 2: Übersicht über die Messungen.

λ	φ	α	λ	φ	α
0,6311	0°	6° 42′ 18,5″	1,389	0°	14° 53′ 39,0″
	6° 31′ 57,5″	6° 43′ 41″		14° 12′ 29,5″	14° 55′ 20,3″
0,7078	0°	7° 31′ 28″	1,537	0°	16° 31′ 31,5″
	6° 31′ 57,5″	7° 31′ 43,5″		15° 33′ 37,6″	16° 33′ 6,7″
	7° 18′ 39″	7° 32′ 48,5″			

von zwei Messungen (α_0 für $\varphi = 0$, α_φ für $\varphi \neq 0$) Gebrauch macht. Man erhält etwa

$$\frac{\alpha_\varphi - \vartheta_0}{\alpha_0 - \vartheta_0} = \frac{\sin^2 \vartheta_0 \cos^2 \varphi}{\sin(\vartheta_0 + \varphi)} \cdot \frac{1}{\sin(\vartheta_0 - \varphi)},$$

und hieraus

$$\operatorname{tg}^2 \vartheta_0 = \operatorname{tg}^2 \varphi \cdot \frac{\alpha_\varphi - \vartheta_0}{\alpha_\varphi - \alpha_0}, \tag{15}$$

und löst diese Gleichung nach ϑ_0 durch ein Näherungsverfahren. Die erhaltenen ϑ_0-Werte können nun nach einem Ausgleichsverfahren noch verbessert werden, da ihre Sinus sich nach Gleichung (10) wie die benutzten Wellenlängen verhalten müssen. Auf Grund des ϑ_0-Wertes ergibt sich bei jeder Reflexionsmessung der $1/\mathfrak{Q}$-Wert nach (14) bzw. (14′).

Die Berechnung der ϑ_0- und $1/\mathfrak{Q}$-Werte nach diesem Verfahren führt fast genau auf die gleichen Zahlen, die von Bergen Davis und v. Nardroff angegeben worden sind. Über geringe Abweichungen (einige Prozent der $1/\mathfrak{Q}$-Werte) läßt sich schwer ein Urteil gewinnen, ohne die Messungen untereinander bewerten zu können. Da hierzu in den äußerst knappen amerikanischen Veröffentlichungen ($3^1/_2$ und 2 Seiten!) die Unterlagen fehlen, so sei statt einer unabhängigen Neuberechnung gezeigt, daß das von Bergen Davis eingeschlagene Rechnungsverfahren in erster Näherung mit unseren Gleichungen übereinstimmt[1]).

[1]) Anm. bei der Korrektur. Inzwischen ist mir die ausführlichere v. Nardroffsche Darstellung [letztes Zitat unter 2) am Anfang der Arbeit] bekannt geworden, welcher die Fehlergrenzen für Tabelle 1 entnommen sind. Auch v. Nardroff zeigt, daß die Stenströmsche Formel mit meiner Theorie im Einklang steht.

Es baut sich einerseits auf die Stenströmsche, schon oben abgeleitete Gleichung, andererseits auf die zwei Gleichungen

$$\mu = 1 - \delta = \frac{\cos \Theta_1}{\cos (\Theta_0 - \varphi)} \tag{16}$$

und

$$\delta = \frac{(\sin \alpha - \sin \Theta_0)(\sin^2 \alpha - \sin^2 \varphi)}{\sin \alpha \cos^2 \alpha} \tag{17}$$

auf [bei Davis und v. Nardroff, Gl. (1) und (3)]. Hierbei ist Θ_1 gleich unserem ψ (Fig. 2) oder gleich $(\vartheta - \varphi)$, während Θ_1 der wahre Winkel der im Kristallinnern verlaufenden gebrochenen Strahlen gegen die reflektierenden Ebenen ist, der sich aus der korrigierten Braggschen Gleichung

$$n \frac{\lambda}{\mu} = n \lambda (1 + \delta) = 2 d \sin \Theta_0 \tag{18}$$

bestimmt. Gleichung (16) drückt das Snelliussche Brechungsgesetz aus. Wir bestätigen es, nachdem wir aus (18) und (10) den Zusammenhang

$$(\Theta_0 - \vartheta_0) \cos \vartheta_0 = \frac{n \lambda}{2 d} \delta \tag{19}$$

gewonnen haben, indem wir in dem Kosinusquotienten von (16) alles durch ϑ_0 und δ darstellen und von (13) Gebrauch machen.

Glieder mit δ^2 sind dabei zu vernachlässigen, was in Übereinstimmung steht mit der Ableitung der Gleichung (13) bzw. meiner ganzen Interferenztheorie, die insgesamt als das erste und zweite Glied einer Entwicklung des physikalischen Vorgangs nach Potenzen von Ω^{-1} angesehen werden kann. (Die Laue-Braggsche Theorie ist das Grundglied der Entwicklung mit $\delta = 0$.)

Mit den gleichen Hilfsmitteln gelingt auch leicht der Nachweis der Übereinstimmung von Gleichung (17) mit (13) und (14) und somit die Rechtfertigung des Bergen Davis-v. Nardroffschen Annäherungsverfahrens.

Damit sind auch die Folgerungen, die über die Gültigkeit der Dispersionsformel von Bergen Davis ausgesprochen worden sind, vom Standpunkt der verfeinerten Interferenztheorie zu unterschreiben und es zeigt sich, daß die klassische Rechenweise gerade für die Interferenzerscheinungen in erstaunlich weitem Maße ausreicht.

Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen.

Von **B. Gudden** und **R. Pohl** in Göttingen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1924.)

Die Arbeit behandelt insbesondere den positiven Anteil des lichtelektrischen Primärstromes. Dieser kann sowohl unter Einwirkung langwelligen Lichtes wie der thermischen Molekularbewegung zustande kommen. Für den ersteren Fall wird die spektrale Verteilung ermittelt. Außerdem wird erwähnt, daß die lichtelektrischen Erscheinungen in den bisher unterschiedenen beiden Kristallgruppen einheitlich behandelt werden können.

§ 1. Das Wort „lichtelektrischer Primärstrom" haben wir in unseren älteren Arbeiten [1]) für die trägheitsfreie Abwanderung der vom Licht abgespaltenen Elektronen angewandt. Ihm haben wir den Sekundärstrom gegenübergestellt. Dieser entsteht, kurz gesagt, durch eine Abnahme des spezifischen Widerstandes des Kristallgitters, die sich als Folge des primären Vorganges herausbildet. Neben Primär- und Sekundärstrom haben wir seinerzeit noch eine dritte Komponente des lichtelektrischen Stromes in Kristallen beobachtet, sie aber zunächst nicht benannt und ihre Untersuchung zurückgestellt [2]). Später haben wir diese dritte Komponente dem Primärstrom als „positiven Anteil" zugezählt [3]), und demgemäß unterscheiden wir seither im Primärstrom einen negativen und einen positiven Anteil.

Im negativen Anteil bewegen sich die vom Lichte abgespaltenen Elektronen in Richtung auf die Anode. Im positiven Anteil verlagert sich der Ort der positiven Restladung in Richtung auf die Kathode.

Im Grenzfall erreichen die Ladungen beider Vorzeichen verlustlos die Elektroden. Im allgemeinen wird nur ein Teil der Ladungen an Leitungshindernissen (fremde Moleküle, Spalten usw.) hängen bleiben oder durch Wiedervereinigung im Sinne der Leitung ionisierter Gase verloren gehen. Schließlich ist es auch möglich, daß sich alle Ladungen lediglich um endliche Wege voneinander entfernen, ohne die Elektroden zu erreichen.

Dauernd fließende Primärströme sind nur in den beiden ersten Fällen möglich, wenn die Ladungen vollzählig oder wenigstens zum Teil in die Elektroden eintreten. Liegt jedoch der dritte Fall vor, gelangen

---

[1]) Zuerst ZS. f. Phys. **6**, 248, 1921.

[2]) Ebenda, S. 255.

[3]) Ebenda **17**, 331, 1923, § 3 Schluß; **21**, 1, 1924, § 2.

die Ladungen überhaupt nicht in die Elektrode, so gibt es nur eine „Polarisation" des Dielektrikums, eventuell in erweitertem Sinne, falls die Abstände der getrennten Ladungen molekulare Dimensionen überschreiten.

§ 2. Wir haben einmal [1]) in Erwägung gezogen, das Wort Primärstrom auf den Fall zu beschränken, daß sämtliche Ladungen verlustlos die Elektroden erreichen. Es hat sich aber als zweckmäßiger erwiesen, das Wort Primärstrom für jede Wanderung der vom Licht unmittelbar bewegungsfähig gemachten Ladungen beizubehalten, gleichgültig, ob die Elektroden erreicht werden oder nicht.

Man erreicht so den Vorteil, den Leitungsmechanismus in den beiden Kristallgruppen, die lichtelektrische Erscheinungen zeigen, einheitlich behandeln zu können.

Zur ersten Gruppe gehören die Kristalle mit hoher Lichtbrechung (etwa $n > 2$), die stets lichtelektrisch leiten, beispielsweise Diamant, Selen, Zinnober, Erdalkaliphosphore.

Zur zweiten Gruppe gehören die Kristalle, in denen das Licht erst wirksam wird, wenn das Gitter durch Röntgenlicht oder Korpuskularstrahlen verändert worden ist oder kolloidale Beimengungen vorhanden sind.

In den Kristallen der ersten Gruppe haben wir stets Primärströme beliebiger Dauer beobachten können. Die von ihnen transportierten Elektrizitätsmengen schlossen jeden Zweifel aus, daß die Ladungen in die Elektroden eintreten können und nicht etwa nur eine Polarisation des Dielektrikums (in oben erweitertem Sinne) vorliegt. Bilden z. B. die an einen Diamanten gepreßten Elektroden einen Kondensator von 1 cm Kapazität, so würden im Falle einer Polarisation schon 10^{-9} Coulomb ausreichen, um ein von außen an den Kristall gelegtes Feld von 1000 Volt im Kristallinnern aufzuheben und den Primärstrom zum Stillstand zu bringen. Es bietet aber keine Schwierigkeit, schon in einer Stunde durch den belichteten Diamanten über 10^{-5} Coulomb hindurchfließen zu lassen.

Für die Kristalle der zweiten Gruppe, also z. B. mit Röntgenlicht vorbehandeltes NaCl, hatten wir bisher, ebenso wie Röntgen [2]) selbst, die Frage unentschieden gelassen, ob es sich um Polarisation des Dielektrikums oder um Leitung handelt. Die Ergebnisse Bingels [3]) sprachen mehr für Leitung. Durch Versuche, die den eben beschriebenen an Diamanten analog sind, kann man sich leicht überzeugen, daß auch hier

[1]) ZS. f. Phys. **16**, 170, 1923; S. 181, Anmerkung 1.
[2]) W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. (4) **64**, 1, 1921.
[3]) J. Bingel, ZS. f. Phys. **21**, 229, 1924.

dauernd fließende Ströme vorliegen und folglich Ladungen in die Elektroden eintreten. Es liegt demnach kein Grund mehr vor, in dieser Hinsicht einen Unterschied zwischen den Kristallen beider Gruppen zu machen.

§ 3. Der positive Anteil des Primärstromes bildet den Hauptgegenstand dieser Mitteilung. — Wie der positive Anteil in Erscheinung tritt, wollen wir zunächst für den Fall des Diamanten, einen typischen Vertreter der ersten der beiden Kristallgruppen, unter Beifügung einiger neuer Zahlen wiederholen:

Läßt man den Kristall eine gewisse Energie violetten oder ultravioletten Lichtes absorbieren, so gibt das Meßinstrument uns eine gewisse Elektrizitätsmenge Q. Sie rührt her von der Wanderung der abgespaltenen Elektronen zur Anode, also dem negativen Anteil des Primärstromes. Die positiven Restladungen sind im Gitter zurückgeblieben. Ihre Existenz erkennt man u. a. aus der Tatsache, daß im Diamant nunmehr langwelliges Licht wirksam ist, auf das er vorher nicht reagierte. Bestrahlt man den Diamanten mit einer intensiven Quelle ultraroten Lichtes, so beobachtet man nochmals die gleiche Elektrizitätsmenge Q am Meßinstrument. Die Tabelle 1 gibt einige Zahlen. Weitere Bestrahlung mit dem langwelligen Licht hat dann keine elektrische Wirkung auf den Kristall mehr. Der Ort der positiven Restladungen hat sich zur Kathode verlagert, oder ihr Bestand ist abgebaut worden. Es haben sich also in diesem positiven Anteil des lichtelektrischen Primärstromes die gleichen Elektrizitätsmengen im Mittel um den gleichen Weg verlagert, wie vorher die Elektronen im negativen Anteil des Primärstromes.

Tabelle 1.

Bei Bestrahlung mit $\lambda = 436\ m\mu$ sind durch den Diamanten geflossen	Nachträgliche Bestrahlung mit dem Ultrarot einer Bogenlampe (etwa 0,1 cal/sec . cm^2) ergab
$3{,}75 \cdot 10^{-10}$ Coulomb	$3{,}63 \cdot 10^{-10}$
3,38	3,26
3,38	3,38
2,75	2,75
2,00	2,03

Die Angabe „Bestrahlung mit langwelligem Licht", die sich so häufig in unseren Arbeiten findet, verlangt endlich eine schärfere Fassung. Es gilt die spektrale Verteilung der Wellen festzustellen, die sich zur Einleitung des positiven Primärstromanteils geeignet erweisen. Derartige Messungen haben wir natürlich seit langer Zeit gemacht, doch

fehlte uns eine vernünftige Deutung. Daher blieben wir zunächst bei den allgemein gehaltenen Angaben.

§ 4. Die Aufgabe, die spektrale Verteilung der Abbauwirkung zu ermitteln, wird durch einen Umstand sehr vereinfacht: Die Abbauwirkung ist der auffallenden Lichtenergie proportional, solange der abgebaute Bruchteil klein gegen den verfügbaren Bestand positiver Ladungen ist. Das folgt aus den Zahlen der Tabelle 2.

Tabelle 2.

Diamant mit $\lambda = 313\,m\mu$ vorbelichtet und von etwa 10^{-9} Coulomb durchflossen.

Zum Abbau wird 3,5″ lang $\lambda = 790\,m\mu$ benutzt mit einer Energiedichte von		Dabei fließt ein positiver Primärstromanteil von	
100 44,7 26,6 16,8	mal $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ cal/sec cm²	97 45,6 27,0 16,8	mal $2 \cdot 10^{-13}$ Coulomb

Bei den eigentlichen Messungen (Tabelle 3) verfuhren wir folgendermaßen:

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7	8
Wellenlänge mμ	Energiedichte	negativer Primärstrom	negativer Primärstrom + Abbau	Abbau	Auf gleiche auffallende Energie umgerechnet: negativer Primärstrom	Auf gleiche auffallende Energie umgerechnet: negativer Primärstrom + Abbau	Auf gleiche auffallende Energie umgerechnet: Abbau
544—560	26	27,7	28,5	0,8	107	110	3,1
566—586	37	24,5	27,5	3,0	66	75	8,1
595—622	58	16,1	23,7	7,6	28	41	13,1
630—660	73	9,1	20,1	11	12,5	27,5	15,1
670—700	90	5,5	18,5	13	6,1	20,6	14,5
710—750	110	1,9	16,4	14,5	1,7	14,9	13,2
etwa 780	129	0,2	12,1	11,9	0	9,4	9,2
etwa 850	143	0	8,3	8,5	0	6,0	6,0
	mal $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ cal/cm²	mal $3{,}3 \cdot 10^{-12}$ Coulomb			willkürliche Einheiten		

Wir bestimmten zunächst den in verschiedenen Spektralgebieten von gleicher auffallender Lichtenergie ausgelösten negativen Anteil des Primärstromes. Wir nahmen in bekannter Weise schmale Streifen eines kontinuierlichen Spektrums, die wir uns mittels eines Doppelmonochromators[1]) herstellten. Wir beobachteten die Elektrizitätsmenge, die

[1]) H. Lehmann, Ann. d. Phys. (4) **5**, 633, 1901, Fig. 1; G. Rudert, ebenda **31**, 559, 1910, Fig. 3.

jeweils in drei Sekunden durch den Kristall hindurchfloß und maßen die zugehörige Lichtenergie. Die Spalten 2 und 3 geben diese Zahlen. Selbstverständlich wurde der Diamant zwischen je zwei Messungen durch intensive Ultrarotbelichtung wieder in seinen Ausgangszustand zurückversetzt. Es ist dies ja die immer wieder von uns betonte Vorbedingung für die Erzielung reproduzierbarer Messungen[1]).

Darauf wiederholten wir die ganze Meßreihe mit einer einzigen, aber wesentlichen Abänderung: Der Diamant wurde vor jeder Einzelmessung so lange mit $\lambda = 436\ \mathrm{m}\mu$ vorbelichtet, bis durch ihn $1{,}44 \cdot 10^{-9}$ Coulomb geflossen waren, d. h. ein bestimmter Bestand an positiven Restladungen aufgebaut war[2]). Spalte 4 gibt die Zahlen. Unter $\lambda =$ etwa $540\ \mathrm{m}\mu$ zeigt sich kein meßbarer Unterschied zwischen den Spalten 3 und 4. Je mehr wir uns aber dem Ultraroten nähern, desto mehr überwiegen die Ströme, die wir nach vorausgegangenem Aufbau (Spalte 4) erhalten. Den Überschuß im zweiten Fall (Spalte 5) schreiben wir also dem Abbau eines Teiles der positiven Restladungen zu. Division durch die zugehörige Energie des Lichtes gibt ein Maß der Abbauwirkung (Spalte 8). Dies Verfahren scheint zunächst berechtigt, weil für die Erregung kaum 1 Prom. der auffallenden Lichtenergie verbraucht wird, während alles übrige ungenutzt durch den wasserklaren Diamanten hindurchgeht.

In der Fig. 1 haben wir nach den Zahlen der Spalten 6 und 8 die spektralen Verteilungen als Kurven *a* und *c* eingezeichnet. Für den Abbau sind zwei Reihen eingetragen. Die · stellen die Zahlen der Tabelle 3, Spalte 8 dar (Mittelwerte aus je drei Einzelmessungen). Die + hingegen beziehen sich auf eine Meßreihe, bei der zum Aufbau des Bestandes nicht $\lambda = 436\ \mathrm{m}\mu$, sondern $313\ \mathrm{m}\mu$ benutzt worden war.

Wir übersehen nicht, daß die nach Spalte 6 gezeichnete Verteilung *a* um einige Prozente zu hoch liegen kann, da neben dem negativen auch ein kleiner positiver Anteil des Primärstromes mitgemessen wird[3]). Das zeigt ein Blick auf die darübergezeichnete Abbaukurve *b*.

Wir waren zunächst geneigt, die Kurve *c* als Absorptionsspektrum der positiven Restladungen zu deuten, und diesen also ein verwaschenes, eventuell nicht aufgelöstes Band zuzuschreiben.

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, Phys. ZS. **21**, 628, 1920.

[2]) Zwischen Vorbelichtung und Messung lagen je zwei Minuten Pause.

[3]) Legt man auf die genaue Gestalt der Erregungsverteilung Wert, so braucht man die Messungen der Spalte 3 nur bei gleichzeitiger Überlagerung mit intensivem Ultrarot durchzuführen. Dann ist man sicher, für alle Wellenlängen sofort beide Anteile des Primärstromes zu erhalten.

Das ließ sich aber nicht vertreten. Einmal ist die Frequenz für eine Ionenschwingung zu hoch und für die Absorptionsfrequenz eines ionisierten Atomes zu niedrig. Des weiteren ist die ganze, auf eine Eigenschwingung hinweisende Gestalt der Kurve vielleicht nur auf eine unzulässige Rechnung zurückzuführen. Die Kurve ist durch Division mit der auffallenden Energie erhalten worden. Das hat aber nur dann Sinn, wenn die zum negativen Anteil des Primärstromes und zum Abbau der positiven Ladungen führenden Absorptionsprozesse voneinander unabhängig sind, d. h. daß nicht der eine die Energie abfängt, die sonst dem anderen zugute kommen würde. Bei den kürzeren Wellen absorbiert

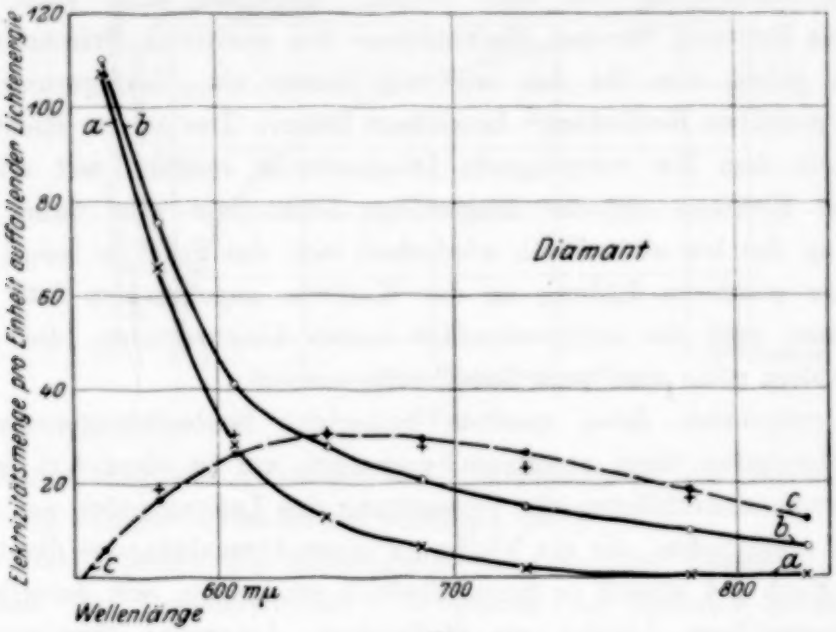


Fig. 1.

a herrührend vom negativen Primärstromanteil in einem nicht kurzwellig vorbelichteten Kristall.

b herrührend von negativen und positiven Primärstromanteilen in einem kurzwellig vorbelichteten Kristall.

c Differenz der Kurven *a* und *b* in zweifachem Maßstabe.

schon das neutrale Diamantgitter merklich. Hier ist also das Verfahren der Differenzbildung zum mindesten bedenklich. Aus diesem Grunde legen wir der Kurve *c* einstweilen keine physikalische Bedeutung bei.

Statt dessen glauben wir den experimentellen Befund wie folgt deuten zu können: Für den Primärstrom des Diamanten ist die Gültigkeit des Quantenäquivalentsatzes erwiesen [1]). Seither geht man schwerlich fehl, wenn man in der spektralen Erregungsverteilung den Verlauf

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **17**, 331, 1923.

der optischen Absorption des Diamantgitters sieht[1]). Dann liegt es aber nahe, die entsprechende Kurve, wie sie nach Vorbelichtung oder nach Aufbau positiver Ladungen erhalten wird (in der Fig. 1 die Kurve *b*), ebenfalls als Absorptionsspektrum des Diamantgitters zu deuten, dessen Absorption sich jetzt weiter nach langen Wellen hin erstreckt. Die eingesprengten positiven Restladungen haben lockernd auf die benachbarten Elektronenschalen gewirkt. Es liegt hier ein Sonderfall der allgemeinen Tatsache vor, daß die Absorption eines Kristalles um so flacher nach langen Wellen ausläuft, je gestörter das Gitter ist[2]).

Diese Vorstellung hat den Vorzug, nebenher eine ganz ungezwungene Deutung für den Mechanismus des positiven Primärstromanteils zu geben, also für das, was wir immer als „Verlagerung des Ortes der positiven Restladung" bezeichnet haben: Das in der Richtung der Kathode dem Ion vorgelagerte Diamantatom reagiert mit seinem gelockerten Elektron auf das langwellige Licht und gibt dabei das Elektron an das Ion ab. Dann wiederholt sich das Spiel so lange, bis der Ort der positiven Ladung an der Kathode angekommen ist. So versteht man auch die außerordentlich hohen Lichtenergien, die zum völligen Abbau nötig sind (vgl. Tabelle 1).

Wir entnehmen dabei unserem bisherigen Beobachtungsmaterial, daß die Absorption eines einzelnen $h\nu$ genügt, um in einer Art molekularer Temperaturerhöhung die Verlagerung des Ladungsortes um eine Strecke zu ermöglichen, die ein Vielfaches eines Atomabstandes darstellt.

§ 5. Nach § 4 könnte es unverständlich erscheinen, wie auch beim Fehlen langwelligen Lichtes ein stationärer, dauernder Primärstrom zustande kommen kann. Wir sehen dabei von dem kleinen Betrage des positiven Anteils ab, der von der betreffenden Wellenlänge selbst abgebaut wird. Die Erklärung ist, daß keineswegs beliebige Mengen positiver Restladungen aufgespeichert werden können. Vergleicht man die bei Ultrarotbelichtung geförderte Elektrizitätsmenge mit der vorher bei Blaubelichtung gemessenen, so zeigt sich mit wachsendem Betrage der letzteren ein immer stärker werdendes Zurückbleiben hinter der Gleichheit. Man beobachtet bei längerer Blaubelichtung nicht mehr allein den negativen Anteil des Primärstromes, sondern in zunehmendem Maße auch Bruchteile des positiven Anteils, die dann hinterher

[1]) Gilt nur für Gebiete schwacher Absorption, wie sie hier vorliegen.

[2]) Der von B. Gudden auf der Physikalischen Gauvereinstagung in Braunschweig 1924 über diesen Gegenstand gehaltene Vortrag wird demnächst erscheinen.

bei der Ultrarotbeleuchtung fehlen. In analoger Weise steigt die Absorption für lange Wellen langsamer als proportional der zur Vorbelichtung benutzten Lichtmenge (vgl. Fig. 2).

Eine weitere Stütze dieser Auffassung liefert eine zweite Beobachtung: Beschränkt man sich bei der Blaubelichtung auf kleine Elektrizitätsmengen, so hört der Strom sofort beim Belichtungsschluß trägheitsfrei auf. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen kommt demnach neben der Einstellgeschwindigkeit eines Fadenelektrometers nicht in Frage. Hat die Blaubelichtung jedoch größere Bestände positiver Restladungen aufgebaut, so beobachten wir am Schluß der

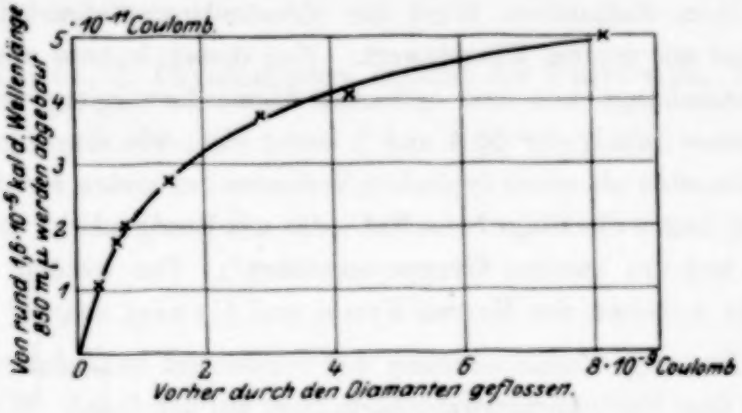


Fig. 2.

Blaubelichtung ein Abklingen des Primärstromes, das bis zur Größenordnung einiger Sekunden zu verfolgen ist [1]).

Das beweist die Beteiligung eines spontan fließenden, positiven Anteils des Primärstromes. Je größer der Bestand positiver Restladungen, desto größer ist auch die Wahrscheinlichkeit spontaner Verlagerung in Richtung der Kathode. Sie erfolgt unter dem Einfluß der molekularen Wärmebewegung [2]) auch ohne Mitwirkung langwelligen Lichtes. Es tritt schließlich ein Gleichgewichtszustand ein, in dem

[1]) Die Einbeziehung des positiven Anteils in den lichtelektrischen Primärstrom verlangt also, daß man die völlige Trägheitsfreiheit nicht mehr zu den Bestimmungsstücken des Primärstromes rechnet. Das war nur zulässig, solange wir das Wort Primärstrom auf den negativen Anteil beschränkten. Der Klarheit halber möchten wir diesen Punkt ausdrücklich betonen. Unsere heutige Einteilung hat den großen Vorteil, daß zwischen der primären lichtelektrischen Wirkung einerseits und einer sekundären Änderung des spezifischen Widerstandes andererseits sauber unterschieden wird. Der Nachteil, daß nunmehr der Primärstrom eine träge Komponente enthält, ist belanglos. Die Trägheit des positiven Anteils kann keinesfalls mit der des Sekundärstromes, wie sie vom Selen her hinreichend bekannt ist, verwechselt werden.

[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **21**, 1, 1924, § 2.

ebenso viele positive Ladungen geschaffen werden, wie infolge spontaner Verlagerung verschwinden.

Die Folge der spontanen Verlagerung ist, daß die Stromstärke, mit der der Primärstrom trägheitslos einsetzt, nicht konstant bleibt, sondern einem stationären Werte zustrebt. Der zeitliche Verlauf hängt von verschiedenen Bedingungen ab. Der Dauerwert kann größer oder kleiner als der Anfangswert sein. Letzteres tritt ein, wenn die Herabsetzung der wirksamen Feldstärke durch die positiven Restladungen den Zuwachs durch den spontan fließenden positiven Anteil des Primärstromes überwiegt. Aus dieser Sachlage erklärt sich, warum wir in unseren Untersuchungen nicht mit dem stationären Wert des Primärstromes gearbeitet haben, sondern stets mit seinem Einsatzwert. Nur dieser konnte uns unmittelbare Zusammenhänge mit dem optischen Elementarvorgang vermitteln [1]).

Der ganze Inhalt der §§ 4 und 5 bezog sich, wie eingangs erwähnt, auf den Diamanten als einen typischen Vertreter der ersten Kristallgruppe. Ganz analog liegen die Dinge beim NaCl, das mit Röntgenlicht vorbehandelt worden ist und der zweiten Gruppe angehört [2]). Das werden demnächst erscheinende Arbeiten der Herren Frum und Gyulai zeigen.

§ 6. Der enge Zusammenhang der vorstehend behandelten Erscheinungen mit dem Phosphoreszenzproblem liegt auf der Hand. Wir kommen auf ihn abermals in einer Arbeit zurück, in der wir die Bedingungen behandeln, die für ein gegebenes Kristallgitter die mehr oder minder große Stabilisierung der positiven Restladungen ermöglichen. Wir werden dann auch auf den Unterschied eingehen, der zwischen den Kristallen der ersten und zweiten Gruppe darin besteht, daß in jenen der ersten Gruppe beide Anteile des Primärstromes sich sättigen lassen, nicht dagegen in jenen der zweiten [3]).

---

[1]) Herr H. Lenz hat kürzlich (Phys. ZS. **25**, 435, 1924) angegeben, daß zur Untersuchung des lichtelektrischen Primärstromes frei von Sekundärstrom ausschließlich die Anwendung kleiner Feldstärken erforderlich ist, nicht aber die von uns stets außerdem betonte Beschränkung auf kleine Lichtdichten und kurze Belichtungszeiten. Wir stimmen Herrn Lenz darin vollständig zu, solange es sich um den von ihm verwandten stationären Wert des Stromes handelt, zumal bei Benutzung unzerlegten Lichtes und daher gleichzeitiger Anwesenheit langer, abbauender Wellen. Braucht man jedoch den noch nicht durch Raumladungen usw. veränderten Einsatzwert des Primärstromes, so sind die beiden anderen Bedingungen, kleine Belichtungszeiten und geringe Luftdichten unentbehrlich.

[2]) Mit Röntgenlicht vorbehandelte Kristalle der zweiten Gruppe verhalten sich sowohl optisch als auch elektrisch wie typische Phosphore.

[3]) Für die Beschaffung der Apparate haben wir dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft zu danken.

Zusammenfassung.

1. Durch spektrale Ausmessung wird gezeigt, wie sich der Verlauf der optischen Absorption des Diamanten weiter nach langen Wellen erstreckt, wenn die Störungen des Diamantgitters durch positive Ladungen vergrößert werden, die nach dem Abfluß des negativen Anteils des lichtelektrischen Primärstromes zurückbleiben (§ 4).

2. Es werden die Bedingungen erörtert, unter denen stationär lichtelektrische Primärströme durch Kristalle fließen können (§ 5).

3. Die lichtelektrischen Erscheinungen lassen sich anscheinend, soweit es sich um den Leitungsmechanismus handelt, in allen Kristallen einheitlich behandeln.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Okt. 1924

Das Absorptionsspektrum des neutralen und des ionisierten Cadmiumatoms im Unterwasserfunken.

Von **Hildegard Stücklen** in Zürich.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1924.)

Die Methode des Unterwasserfunkens wird diskutiert und das Absorptionsspektrum des Cd aufgenommen. Es läßt sich eine Reihenfolge für das Auftreten von Absorptionslinien aufstellen, und diese wird in Beziehung gesetzt zur Wahrscheinlichkeit von Elektronenübergängen im Atom. Die Normalzustände des neutralen und des ionisierten Atoms werden bestimmt.

§ 1. Bestimmung des Normalzustandes des neutralen und ionisierten Atoms. Das Ziel verschiedener experimenteller Untersuchungen in der letzten Zeit war es, die Normalbahn des Valenzelektrons der Elemente aus ihrem Absorptionsspektrum zu bestimmen. Tritt doch dann eine Absorptionslinie im Spektrum auf, wenn, nach Bohr, das äußerste Elektron aus einer Bahn geringerer Energie in eine höherquantige springt unter Aufnahme der dazu nötigen Energiedifferenz. Diese Zufuhr von Energie kann dem Atom durch Elektronenstoß erteilt werden, wie es uns die Versuche von Foote und Mohler[1]), Horton und Davies[2]), Franck und seinen Schülern[3]), McLennan[4]) und anderen gezeigt haben; das Atom kann sie aber auch aus einer von außen auffallenden Strahlung geeigneter Frequenz aufnehmen. Will man vor allem die Grundbahn des Elektrons kennenlernen, so verfährt man folgendermaßen: Einen Strahl kontinuierlichen Lichtes schickt man durch ein Rohr, das mit dem Dampf des betreffenden Elementes — es handelt sich hier meistens um atomaren Metalldampf — gefüllt ist. Dann wird, bei spektraler Zerlegung des durchgehenden Lichtes die photographische Platte des Spektralapparates auf kontinuierlichem Hintergrunde einzelne Absorptionslinien zeigen, die im Atom dem Übergang des Elektrons aus der

---

[1]) P. D. Foote und F. L. Mohler, The Origin of Spectra, New-York 1922.

[2]) Horton und Davies, Proc. Roy. Soc. London **95**, 408, 1919; **97**, 1, 1920; **98**, 121, 1920; Phil. Mag. **39**, 592, 1920; **41**, 921, 1921.

[3]) Franck und Knipping, ZS. f. Phys. **1**, 320, 1920; Franck und Einsporn, ZS. f. Phys. **2**, 18, 1920; Franck, ZS. f. Phys. **9**, 259, 1922.

[4]) J. C. McLennan und H. J. C. Jreton, Phil. Mag. **36**, 461, 1918; McLennan, Proc. Phys. Soc. London **31**, 1, 1918.

Normalbahn in eine der nächsthöheren entsprechen. Bei sehr hoher Temperatur erscheinen neben der Grundserie, d. h. dem Spektrum des unangeregten Atoms eventuell noch Glieder der nächsthöheren Serie, die dem Atom im ersten Anregungszustand zuzuschreiben sind.

Stets haben wir es, da die Temperatursteigerung nicht beliebig weit getrieben werden kann, und die einfallende Strahlung, deren kurzwelliges Ende durch die Absorption der Apparatur zwischen Lichtquelle und bestrahltem Dampf gegeben ist, nicht zur Ionisation hinreicht, mit neutralen Atomen zu tun. Solche Versuche sind oft ausgeführt worden. Als einige unter vielen seien genannt: Wood und Fortrat[1]), Wood[2]), Bevan[3]), in allerletzter Zeit Grotrian[4]), Grotrian und Gieseler[5]), v. Angerer und Joos[6]).

Das Absorptionsspektrum des angeregten Atoms ermittelt man, wenn man das absorbierende Medium elektrisch erregt, z. B. bei Gasen in Geisslerröhren. Paschen[7]) untersuchte auf diese Weise die beiden Heliumlinien $\lambda = 10830$ Å und $\lambda = 20582$ Å.

Eine wesentlich größere Anzahl von Anregungszuständen erhält man, wenn man den absorbierenden Gasraum in den Funken selbst hineinlegt, wie es beim Funken unter Wasser geschieht. — Die Methode, durch eine Entladung unter Wasser eine kontinuierliche Lichtquelle zu erzeugen, bis herab zu 2100 Å, ist seit längerem bekannt. Sie stammt von Konen[8]); V. Henri[9]) verbesserte sie durch Einführung der Hochfrequenzentladung und hat sie ausführlich beschrieben. Durch einige Änderungen läßt sich nun dieser Unterwasserfunken auch benutzen, um direkt das Absorptionsspektrum des Elektrodenmaterials zu untersuchen. Finger[10]), N. Lockyer[11]), in neuerer Zeit E. und L. Bloch[12]) und

---

[1]) Wood und Fortrat, Astrophys. Journ. **43**, 73, 1916.
[2]) Wood, Phys. Opt., 2. Aufl.
[3]) Bevan, Proc. Roy. Soc. London **83**, 421, 1910; **85**, 54, 1910.
[4]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922.
[5]) W. Grotrian und H. Gieseler, ZS. f. Phys. **25**, 165 und 242, 1924.
[6]) C. v. Angerer und G. Joos, Naturwiss. **12**, 140, 1924; Ann. d. Phys. **74**, 743, 1924.
[7]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **45**, 625, 1914.
[8]) Konen, Ann. d. Phys. **9**, 742, 1902.
[9]) V. Henri, Phys. ZS. **14**, 516, 1913; Journ. de phys. et le Radium (6) **3**, 181, 1922; V. Henri und Wurmser, C. R. **157**, 126, 1913; V. Henri, Etudes de Photochimie, S. 8. Paris 1919.
[10]) Finger, ZS. f. wissensch. Photogr. **7**, 329 und 369, 1909.
[11]) N. Lockyer, Astrophys. Journ. **15**, 191, 1902.
[12]) E. und L. Bloch, Journ. de phys. et le Radium **3**, 309, 1922.

Hulbert[1]) haben derartige Versuche angestellt[2]). Der genaue Aufbau der elektrischen Anordnung wird, weil die von Henri beschriebene Methode im Laufe der Jahre einige Änderungen erfahren hat, weiter unten ausführlich beschrieben werden. Es seien aber zuvor, da über das, was im einzelnen im Unterwasserfunken vor sich geht, weniges bekannt ist, einige Beobachtungen mitgeteilt.

Legt man an die Pole eines Induktoriums einen Tesla-Schwingungskreis, der neben der gewöhnlichen Luftfunkenstrecke eine Funkenstrecke unter Wasser enthält, so besitzt der Unterwasserfunken ein um so kontinuierlicheres Spektrum, je höher die Frequenz ist. Verringert man diese durch Einschalten von Selbstinduktion in den Schwingungskreis, so zeigt das Spektrum dunkle und helle Linien auf kontinuierlichem Hintergrund, und zwar wächst die Anzahl und die Schärfe der Linien mit der Größe der Selbstinduktion. Warum das Spektrum des hochfrequenten Wasserfunkens kontinuierlich ist, weiß man bis heute nicht. — Für den Wasserfunken muß man ebenso wie für den Luftfunken annehmen, daß sich um den eigentlichen Kern der Entladung ein Dampfmantel ausbildet; bei sehr schnellen Schwingungen und dem vorherrschenden hohen Druck würden nach Schuster und Hemsalech[3]) die von den Elektroden verdampfenden Metallatome keine Zeit haben, um ins Innere der Dampfwolke hineinzudiffundieren, wohl aber bei langsamen Schwingungen, die durch das Einschalten von Selbstinduktion in den Kreis erzeugt werden. Daß dieser Dampfmantel um den Schwingungskreis nach außen hin kontinuierlich übergeht von einem inneren, sehr hoch temperierten und Licht emittierenden in einen äußeren, absorbierenden, ist wahrscheinlich. Je nach Art der elektrischen Erregung des Funkens dürfte dieser äußere Mantel unangeregte, mehr oder weniger stark angeregte, und ionisierte Atome enthalten. Jedenfalls läßt sich bei variierenden Versuchsbedingungen erreichen, daß das Funkenlicht entweder nur Emissionslinien enthält auf kontinuierlichem Hintergrund, oder daß eine oder mehrere Serien in Absorption erscheinen.

---

[1]) Hulbert, Phys. Rev. **24**, 129, 1924.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: Während der Drucklegung wurde mir eine Arbeit von W. Gerlach bekannt, die demnächst in der „Festschrift des Physikalischen Vereins in Frankfurt" erscheinen wird. Mit der gleichen Methode des Unterwasserfunkens werden verschiedene Metalle untersucht. Die Ergebnisse für Cd stimmen mit den unseren im wesentlichen überein.

[3]) A. Schuster und G. Hemsalech, Proc. Roy. Soc. London **64**, 331, 1899.

Dieser Dampfmantel um den Entladungskern läßt sich auch experimentell nachweisen: Erstens treten, wenn auch schwach, die Wasserbanden bei $\lambda = 3063$ Å, eventuell auch bei 2811 Å stets in Absorption auf, zweitens läßt sich die Aureole im rotierenden Spiegel okular beobachten und photopraphieren. Im Luftfunken ist sie stark ausgeprägt, im Wasserfunken mit großer Selbstinduktion deutlich erkennbar, bei geringer Selbstinduktion und sehr schnell rotierendem Spiegel (Tourenzahl etwa 90/sec) eben noch sichtbar.

Als Erreger des kontinuierlichen Spektrums im Wasserfunken bezeichnen E. und L. Bloch (a. a. O.) das H^+-Ion, das auch im Kanalstrahlspektrum einen kontinuierlichen Hintergrund gibt. Das H^+-Ion kann aber sicher nicht allein die Erscheinung bedingen, denn Versuche mit Funken in Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, einer Flüssigkeit, die gar kein H-Atom enthält, ergaben genau dieselbe Erscheinung, wenigstens im sichtbaren Gebiet. Ebenso gibt M. Curie[1]) das Spektrum eines Funkens zwischen Pt-Elektroden als kontinuierlich im Gebiet von 8500 bis 4000 Å an, und zwar in flüssigem Brom, geschmolzenem Schwefel, geschmolzenem Phosphor und flüssigem Sauerstoff. Bei letzterer Substanz treten auch die Sauerstoffbanden in Absorption auf.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Absorptionsversuchen beim Unterwasserfunken und bei unerregtem Dampf von hoher Temperatur besteht also in folgendem: Während das Absorptionsrohr nur neutrale Atome in unangeregtem, bei hoher Temperatur in schwach angeregtem Zustand enthält, sind im Dampfraum des Unterwasserfunkens eine weit größere Anzahl von Anregungszuständen des Atoms zu erwarten. Beim Wasserfunken enthält der innerste Entladungskern, die Lichtquelle, neutrale und ionisierte Atome, die Wellenlängen bis zum äußersten Ultraviolett emittieren. Zwar wird diese sehr kurzwellige Strahlung auf ihrem weiteren Wege durch das Wasser absorbiert und geht darum der Beobachtung verloren, im innersten Dampfraum hingegen wird sie die Metallatome photoelektrisch ionisieren können. Wahrscheinlich sind deshalb im innersten Dampfraum sowohl angeregte neutrale als auch ionisierte Atome, und zwar letztere in so großer Anzahl vorhanden, daß die ersten Glieder der Hauptserie des Funkenspektrums, die also dem Sprung des Elektrons im ionisierten Atom von der Grundbahn auf die nächsthöheren entsprechen, in Absorption deutlich hervortreten. — Der erhitzte, unangeregte Dampf zeigt im Auf-

[1]) M. Curie, Thèse 1923, C. R. **177**, 1021, 1923.

treten der Resonanzlinien den Normalzustand des neutralen Atoms, der Unterwasserfunken gibt daneben noch die Möglichkeit, Schlüsse auf den Normalzustand des ionisierten Atoms zu ziehen.

Tabelle 1 und 2 enthalten die Linien, die überhaupt im Spektrum des Unterwasserfunkens zwischen Cd-Elektroden auftreten; Tabelle 1

Tabelle 1.

Hochfrequenter Schwingungskreis ohne eingeschaltete Spule.

Wellenlänge	Serienbezeichnung		Bemerkung
5086,06	$2\,p_1 - 2\,s$	+	
4800,09	$2\,p_2 - 2\,s$	+	
4678,37	$2\,p_3 - 2\,s$	+	
3614,58	$2\,p_1 - 3\,d_3$	—	
3613,04	$2\,p_1 - 3\,d_2$	—	nicht aufgelöst
3610,66	$2\,p_1 - 3\,d_1$	—	
3467,76	$2\,p_2 - 3\,d_3$	—	
3466,33	$2\,p_2 - 3\,d_2$	—	nicht aufgelöst
3403,74	$2\,p_3 - 3\,d_3$	—	
3261,17	$1\,S - 2\,p_2$	—	
2288,79	$1\,S - 2\,P$	—	
2265,13	$1\,\mathfrak{S} - 2\,\mathfrak{P}_2$	—	
2144,45	$1\,\mathfrak{S} - 2\,\mathfrak{P}_1$	—	
2329,27	nicht eingeordnet	—	$\Delta\nu = 2\,p_2 - 2\,p_1$ [2]
2267,48	nicht eingeordnet	—	$\Delta\nu = 2\,p_3 - 2\,p_2$
2536,52 [1]		—	Verunreinigung Hg

zeigt die Linien des Funkens in hochfrequentem Schwingungskreis ohne Selbstinduktion. Tabelle 2 unter sonst gleichen Bedingungen nach Einschalten von Selbstinduktion. „+" bedeutet, daß die betreffende Linie in Emission, „—", daß sie in Absorption auftrat. Die Wellenlängen wurden durch Vergleich mit einem Fe-Cd-Spektrum identifiziert, ihr genauer Wert für eingeordnete Linien aus Paschen-Götze [3], für nicht eingeordnete aus Fowler [4], oder, soweit sie dort nicht angegeben, aus Exner Haschek [5] übernommen. Die Werte nach Paschen-Götze sind in Rowland-Einheiten, die nach Fowler in internationalen Einheiten angegeben. Den Werten von Exner-Haschek liegen seine eigenen, nicht irgendwie reduzierten Messungen zugrunde.

[1] Die Linie 2536,52 ist die Resonanzlinie des Hg und tritt in Absorption auf. Sie ist verursacht durch den Hg-Dampfgehalt der Zimmerluft im Laboratorium.

[2] Vgl. S. 36.

[3] Paschen-Götze, Seriengesetze der Linienspektren, S. 110, Berlin 1922.

[4] Fowler, Report on Series in Line Spectra, S. 145, London 1922.

[5] Exner-Haschek, Spektren der Elemente bei normalem Druck, Bd. III, Leipzig und Wien 1912.

Wir entnehmen den Tabellen 1 und 2, daß im Unterwasserspektrum des Cd hauptsächlich die Glieder eingeordneter Serien erscheinen. Bei hochfrequentem Schwingungskreis sind es nur Seriengruppen oder Gruppen von Linien, die dem Seriensystem mit großer Wahrscheinlichkeit angehören; beim Schwingungskreis geringerer Frequenz kommen neben weiteren Seriengruppen nur wenige nicht eingeordnete Linien hinzu.

Tabelle 2. Schwingungskreis mit vier eingeschalteten Spulen.

Wellenlänge	Serienbezeichnung		Bemerkung
5086,06	$2\,p_1 - 2\,s$	+	
4800,09	$2\,p_2 - 2\,s$	+	
4678,37	$2\,p_3 - 2\,s$	+	
4415,58	nicht eingeordnet	+	
3614,58	$2\,p_1 - 3\,d_3$	+	
3613,04	$2\,p_1 - 3\,d_2$	+	nicht getrennt
3610,66	$2\,p_1 - 3\,d_1$	+	
3467,76	$2\,p_2 - 3\,d_3$	+	
3466,33	$2\,p_2 - 3\,d_2$	+	nicht getrennt
3403,74	$2\,p_3 - 3\,d_3$	+	
3535,82	nicht eingeordnet	+	
3250,3	nicht eingeordnet	+	$\Delta\nu = 2\,\mathfrak{P}_2 - 2\,\mathfrak{P}_1$
3252,63	$2\,p_1 - 3\,s$	+	sehr schwach
3133,29	$2\,p_2 - 3\,s$	+	sehr schwach
(3081,03)	$2\,p_3 - 3\,s$		durch H_2O-Banden verdeckt
3261,17	$1\,S - 2\,p_2$	+	
bis 3100	—	—	Wasserbanden
2982,01	$2\,p_1 - 4\,d_3$	+	nicht getrennt
2981,46	$2\,p_1 - 4\,d_2$	+	schwach
2980,77	$2\,p_1 - 4\,d_1$	+	
2881,34	$2\,p_2 - 4\,d_3$	+	nicht getrennt
2880,88	$2\,p_2 - 4\,d_2$	+	schwach
2873,01	$2\,p_3 - 4\,d_3$	+	schwach
2748,68	$2\,\mathfrak{P}_1 - 2\,\mathfrak{S}$	+	
2573,12	$2\,\mathfrak{P}_2 - 2\,\mathfrak{S}$	+	
2536,52 [1])	—	—	Verunreinigung Hg
2488,04	nicht eingeordnet	+	oder 2488,30 Fe
2469,85	nicht eingeordnet	+	
2418,75	nicht eingeordnet	+	
2306,72	nicht eingeordnet	+	
2321,23	$2\,\mathfrak{P}_1 - 3\,\mathfrak{D}_2$	+	
2312,95	$2\,\mathfrak{P}_1 - 3\,\mathfrak{D}_1$	+	
2194,67	$2\,\mathfrak{P}_2 - 3\,\mathfrak{D}_2$	+	
2288,79	$1\,S - 2\,P$	−	
2329,27	nicht eingeordnet	+	$\Delta\nu = 2\,p_2 - 2\,p_1$ [2])
2267,48	nicht eingeordnet	+	
2239,86	nicht eingeordnet	+	$\Delta\nu = 2\,p_3 - 2\,p_2$
2265,13	$1\,\mathfrak{S} - 2\,\mathfrak{P}_2$	−	
2144,45	$1\,\mathfrak{S} - 2\,\mathfrak{P}_1$	−	

[1]) Vgl. Anmerkung 1 zu Tabelle 1.
[2]) Vgl. S. 36.

Nach Tabelle 2 treten folgende Gruppen auf:

a) Bogenlinien:

$2p_i - 2s$; $2p_i - 3s$; $2p_i - 3d_j$; $2p_i - 4d_j$, die dem Triplettsystem angehören;

$1S - 2P$ als einzige Linie des Einfachliniensystems;

$1S - 2p_2$, die Resonanzkombinationslinie;

die Gruppen $\lambda = 2329{,}27$; $2267{,}51$; $2239{,}86$ mit den Schwingungsdifferenzen

$$\Delta\nu = 2p_i - 2p_j.$$

b) Funkenlinien:

$1\mathfrak{S} - 2\mathfrak{P}_j$; $2\mathfrak{P}_i - 2\mathfrak{S}$; $2\mathfrak{P}_i - 3\mathfrak{D}_j$;

die Gruppe $\lambda = 3535{,}82$; $3250{,}31$, die die Schwingungsdifferenz $2\mathfrak{P}_i - 2\mathfrak{P}_j$ besitzt.

Dazu kommen nur sechs nicht eingeordnete Linien, von denen eine oder zwei Verunreinigungen zuzuschreiben sind.

Dieselbe Beobachtung, nämlich, daß im Spektrum des Unterwasserfunkens überwiegend Serienlinien auftreten, stellte auch Henri[1]) an. Er notiert als Absorptionslinien, wenn er in hochfrequentem Schwingungskreis die Entladung unter Wasser zwischen Al-Elektroden übergehen läßt, die Gruppen:

$(2p_i - m\,d)\,m = 3, 4, 5, 6, 7$ und $(2p_i - m\,s)\,m = 3$,

nämlich

$\lambda = 3092{,}89 - 3082{,}30$; $2575{,}22 - 2568{,}11$; $2373{,}36 - 2367{,}18$;
$2269{,}15 - 2263{,}50$; $2210{,}15 - 2204{,}73$; $2660{,}50 - 2652{,}60$.

Daneben treten drei nicht eingeordnete Linien in Emission auf:

$$\lambda = 3057{,}40;\quad 2816{,}41;\quad 2631{,}83.$$

§ 2. Die Versuchsanordnung. Die elektrische Anordnung war die, wie sie Fig. 1 veranschaulicht.

Die Pole eines größeren Induktoriums führen einesteils zu einer Luftfunkenstrecke mit Zinkelektroden, andererseits zu den äußeren Belegen von je drei parallel geschalteten Leidener Flaschen. Die inneren Belegungen sind bei hochfrequentem Kreis unter Verwendung kurzer, dicker und gerader Cu-Drähte direkt mit den Elektroden der Wasserfunkenstrecke verbunden. Zur Verminderung der Frequenz werden auf einer Seite eine Reihe von Selbstinduktionsspulen in den Kreis geschaltet. Besondere Vorversuche hatten ergeben, daß diese unsymmetrische Schaltung gegenüber der symmetrischen keine Nachteile bietet.

[1]) V. Henri, Journ. de phys. et le Radium (6) **3**, 181, 1922.

Jede Spule besteht aus 105 Windungen von 5 mm dickem Cu-Draht auf Holzstangen von 5 cm Durchmesser, und hat eine Induktivität von etwa $3{,}2 \cdot 10^4$ cm. Verwandt wurden 0 bis 4 Spulen. Die Wellenlänge des gesamten Schwingungskreises wurde direkt gemessen [1]), sie variierte von etwa 300 bis 1100 m, also die Frequenz von 10^6 bis $2{,}7 \cdot 10^5$ pro Sekunde. — Der Elektrodenhalter besitzt eine mit Hartgummi isolierte Schraube, die ein dauerndes Nachstellen der Funkenlänge während der Exposition gestattet. Als Elektrode wurde Cd-Draht benutzt von 3 bis 8 mm Durchmesser, der zur besseren Isolation bis direkt vor sein freies Ende mit Gummischlauch überzogen war. Die Elektroden tauchen in einen mit Paraffin getränkten Holztrog von 3 Liter Inhalt, der in seiner Querwand ein kreisförmiges Loch mit Quarzfenster trägt. Dieses wird unter Zwischenlagen von dickem Gummi mit einem Metallring festgehalten. Dieser Trog hat sich gut bewährt, das Quarzfenster hält, durch die Gummizwischenlagen geschützt, die starken Erschütterungen aus, die der Funke verursacht.

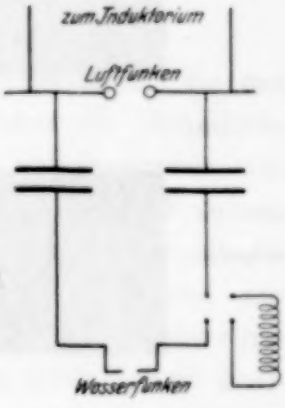


Fig. 1.

Da wichtige Cd-Linien im Bereich von 2100 Å liegen, Leitungs- oder gewöhnliches destilliertes Wasser aber in diesem Gebiete schon stark absorbieren, so wurde Leitfähigkeitswasser oder wenigstens Wasser, das aus einer $KMnO_4$-Lösung destilliert war, benutzt. In diesem Falle kann man das Spektrum bis zu 2100 Å hin untersuchen, falls man häufig genug, d. h. alle vier bis fünf Minuten, das Wasser wechselt.

Das von den Elektroden ausgehende Licht wurde durch eine Quarzlinse auf den Spalt eines Hilgerschen Quarzspektralapparates mittlerer Größe konzentriert; die Justierung erfolgte im Ultraviolett mittels eines Fluoreszenzschirmes. Die verwandten Platten waren Lumière Σ, Sensibilité extrême, teilweise mit Mineralöllösung in Pentan, 2 Prom., für das äußerste Ultraviolett, sensibilisiert. Die Expositionsdauern schwanken von 3 bis 45 Minuten.

Um die Anregungsbedingungen des Funkens zu variieren, wurden folgende Größen geändert: 1. Der Elektrodenabstand im Luftfunken von 0,5 bis etwa 3 cm. 2. Die Anzahl der eingeschalteten Selbstinduktions-

[1]) Herrn Prof. Dr. Edgar Meyer bin ich für die freundliche Überlassung eines Wellenmessers zu bestem Dank verpflichtet.

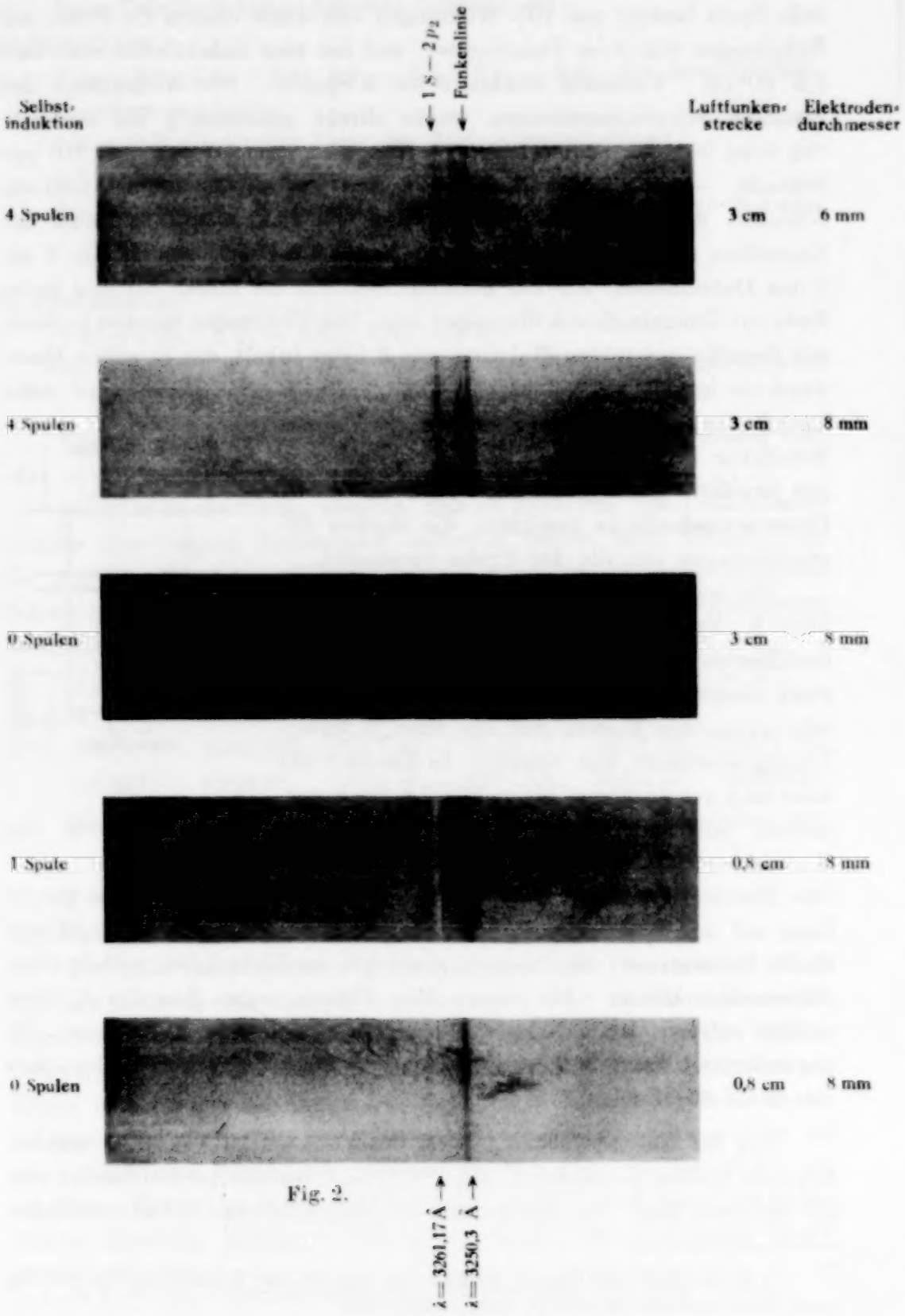

1 S — 2 p_2
Funkenlinie
Selbst-induktion
Luftfunken-strecke
Elektroden-durchmesser
4 Spulen
3 cm
6 mm
4 Spulen
3 cm
8 mm
0 Spulen
3 cm
8 mm
1 Spule
0,8 cm
8 mm
0 Spulen
0,8 cm
8 mm
λ = 3261,17 Å
λ = 3250,3 Å

Fig. 2.

spulen von 0 bis 4, d. h. die Wellenlänge des gesamten Schwingungskreises von 300 bis 1100 m. 3. Der Durchmesser der Elektroden von 3 bis 8 mm.

Es hat sich folgendes allgemeines Resultat ergeben: Die Anzahl der auftretenden Absorptionslinien wächst: 1. mit Verminderung der Spannung am Luftfunken; 2. mit Erhöhung der Frequenz des Schwingungskreises und 3. mit Vergrößerung der Elektrodendurchmesser. Da mit wachsender Frequenz die Linien in Emission wie in Absorption breit und verwaschen werden, so muß man durch Änderung aller drei Größen das Optimum von Fall zu Fall ausprobieren. Wie im einzelnen aber die Verhältnisse in der Dampfwolke in bezug auf Dichte, Temperatur, Größe des Dampfmantels und elektrischer Anregung der Atome liegen, und wie sie durch jeden der Faktoren beeinflußt werden, ist, wie schon oben erwähnt, nicht ersichtlich.

§ 3. Resultate. Nach einer Reihe von Vorversuchen, die den Erregungsbedingungen des Spektrums galten, wurden die definitiven Meßplatten stets nach einem und demselben Schema aufgenommen. Beginnend mit großer Spannung (3 cm Luftfunkenstrecke), kleiner Frequenz (vier Spulen Selbstinduktion) und dünnen Elektroden (3 mm) wurde ein Spektrum aufgenommen, das auf kontinuierlichem Hintergrund nur Emissionslinien zeigt. Dann wurden die drei Variablen stufenweise geändert bis zum anderen Extrem kleiner Spannung (etwa 0,5 cm Luftfunkenstrecke), großer Frequenz (0 oder 1 Selbstinduktionsspule) und dicken Elektroden (8 mm), wobei man die größte Anzahl von Absorptionslinien erhielt.

Fig. 2 zeigt eine solche kontinuierliche Reihe von Aufnahmen, bei der die Bogenresonanzlinie $1\,S - 2\,p_3$ zuerst in Emission, dann in Absorption erscheint.

Tabelle 3 gibt die Reihenfolge an, in der die einzelnen Linien oder Liniengruppen nacheinander in Absorption erscheinen. Es kommt nie vor, daß diese Reihenfolge durchbrochen wird. Wichtig ist es, zu betonen, daß wenn eine Linie in einer solchen Versuchsreihe einmal in Absorption aufgetreten ist, sie auch in Absorption erhalten bleibt, wenn die Versuchsbedingungen in gleichem Sinne weiter geändert werden.

Die Fig. 3 gibt in dem üblichen Schema das bisher eingeordnete Cd-Spektrum wieder. Die punktierten Linien deuten dabei alle in unseren Versuchen auftretenden Absorptionslinien an.

Tabelle 3. Reihenfolge des Auftretens der Cd-Linien in Absorption.

Nr.	Serienbezeichnung	Wellenlänge in Å	Frequenz $\nu = \frac{1}{\lambda(\text{vac})}$	Volt berechnet	Volt beob. [1])
1	$1S - 2P$	2288,79	43 691,2	5,394	5,35
2	$1\mathfrak{S} - 2\mathfrak{P}_2$	2265,13	44 133,5	8,954 + 5,448	—
	$1\mathfrak{S} - 2\mathfrak{P}_1$	2144,45	46 617,6	8,954 + 5,755	—
3	$1S - 2p_2$	3261,17	30 655,2	3,784	3,95
	Bogenlinie?	2267,48	44 088,2	5,443	—
4	$2p_1 - 3d_3$	3614,58	27 658,08	3,929 + 3,415	—
	$2p_1 - 3d_2$	3613,04	27 669,86	3,929 + 3,416	—
	$2p_1 - 3d_1$	3610,66	27 688,10	3,929 + 3,418	—
	$2p_2 - 3d_3$	3467,76	28 828,99	3,785 + 3,559	—
	$2p_2 - 3d_2$	3466,33	28 840,88	3,785 + 3,561	—
5	$2p_3 - 3d_3$	3403,74	29 371.25	3,718 + 3,626	—
	Bogenlinie?	2329,86	42 918,6	5,298	—
	Bogenlinie?	2239,27	44 631,7	5,510	—
6	$2p_1 - 2s$	5086,06	19 656,21	3,929 + 2,427	—
	$2p_2 - 2s$	4800,09	20 827,26	3,785 + 2,571	—

$1S = 72532{,}76 = 8{,}954$ Volt, beobachtet 8,92 Volt [1]).

$$\text{Voltzahl} = \frac{\nu}{8100} = \frac{12\,345}{\lambda\,(\text{Å})}.$$

Tabelle 4. (Nach F. A. Saunders.)

Element	Serienbezeichnung	λ(vac)	Volt berechnet	Bemerkung
Mg	$1S - 2p_2$	4572	2,70	K
	$1S - 2P$	2853	4,33	$A\ R\ K$
Ca	$1S - 2p_2$	6575	1,88	K
	$1S - 2P$	4228	2,92	$R\ K$
Zn	$1S - 2p_2$	3077	4,01	$A\ R\ K$
	$1S - 2P$	2139	5,77	$A\ R\ K$
Sr	$1S - 2p_2$	6895	1,79	K
	$1S - 2P$	4609	2,68	$R\ K$
Cd	$1S - 2p_2$	3262	3,78	$A\ R\ K\ W_2$
	$1S - 2P$	2289	5,39	$A\ R\ K\ W_1$
Ba	$1S - 2p_2$	7913	1,56	K
	$1S - 2P$	5537	2,23	$R\ K$
Hg	$1S - 2p_2$	2537	4,87	$A\ R\ K$
	$1S - 2P$	1850	6,67	$A\ K$

§ 4. Diskussion. I. Die Bogenlinien. Die weitaus am häufigsten auftretende Absorptionslinie des Bogenspektrums ist die Resonanzlinie $1S - 2P$; dann folgt die Kombinationslinie $1S - 2p_2$. Die

[1]) Foote und Mohler, The Origin of Spectra, S. 64. New York 1922.

Grundbahn des Elektrons im neutralen Atom ist demnach eine 1 *S*-Bahn. Wir erhalten hier das Resultat bestätigt, das einheitlich für die ganze zweite Gruppe des periodischen Systems gilt. Doch ist folgendes auffallend: Wenn man die beiden Linien durch Elektronenstoß erregt, so erscheint zuerst $1S - 2p_2$ bei 3,95 Volt, und dann $1S - 2P$ bei 5,35 Volt. Dagegen erhalten wir in unseren Versuchen die Linie mit höherer Resonanzspannung vor der mit geringerer. Es müßte demnach der Übergang von 1 *S* nach

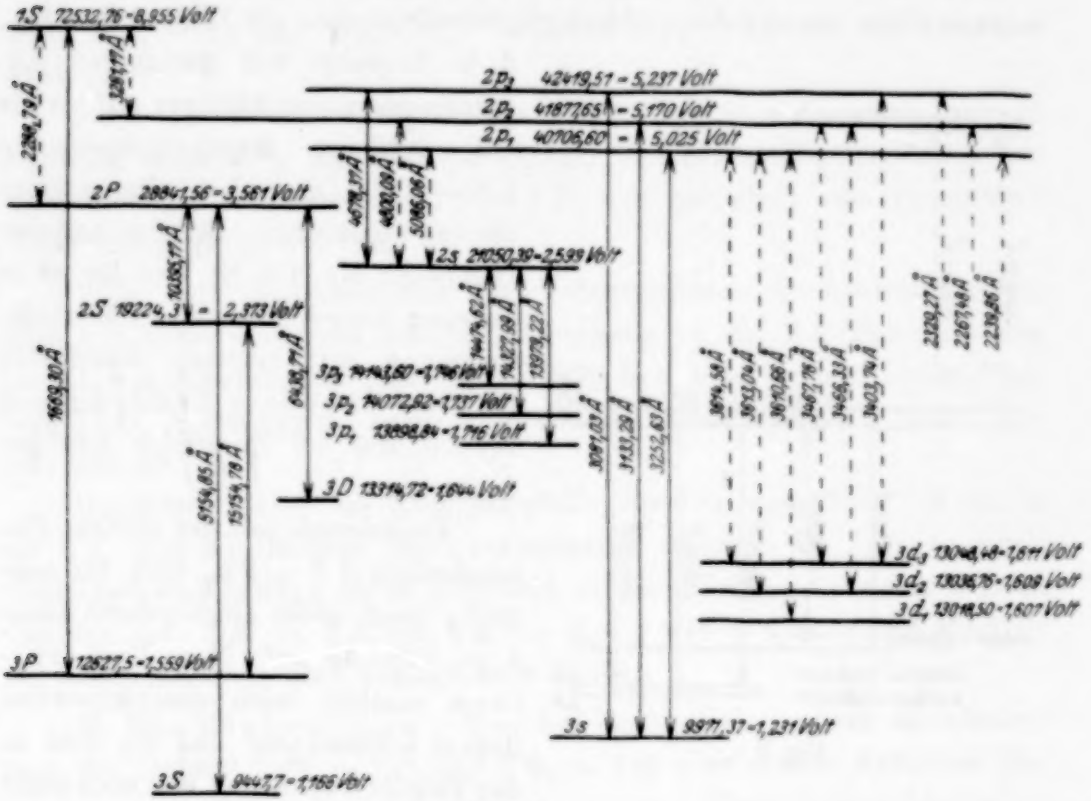


Fig. 3a.

$2P$ wahrscheinlicher sein als der nach $2p_2$, oder, was für das Auftreten von Absorption auf das gleiche hinauskommt, der Zustand $2p_2$ ist langlebiger als $2P$. Bevor man jedoch definitive Schlüsse ziehen kann, sollten die beiden Linien noch einer speziellen Untersuchung unterzogen werden. Vergleichen wir unser Resultat mit einer Tabelle, die Saunders[1]) für die zweite Gruppe des periodischen Systems aufgestellt hat, so finden wir für die beiden Resonanzlinien $1S - 2P$ und $1S - 2p_2$ in Absorption das Ergebnis der Tabelle 4.

[1]) Foote und Mohler, a. a. O. S. 85.

Hierin bedeutet:

A, daß die Linie durch eine dicke Dampfschicht geringer Dichte als Absorptionslinie beobachtet wurde;
R Selbstumkehr im Bogen;
K Absorptionslinie im Ofenspektrum;
W_1 zuerst auftretende Absorptionslinie im Unterwasserfunken } nach den vorliegenden Versuchen zur Saunderschen Tabelle hinzugefügt.
W_2 zuzweit " " " "

Aus Tabelle 4 ist folgendes zu ersehen: Bei Hg tritt unter den angewandten verschiedenen Absorptionsbedingungen die Linie $1S - 2p_2$, d. h. diejenige mit geringerer Anregungsspannung häufiger auf als die mit größerer Anregungsspannung $1S - 2P$. Dieses Verhalten scheint als das Gegebene. Bei den anderen Dämpfen: Mg, Ca, Sr und Ba ist es dagegen umgekehrt und in Übereinstimmung mit unseren Resultaten bei Cd. Saunders findet dagegen bei Cd wie bei Zn gleich häufiges Auftreten.

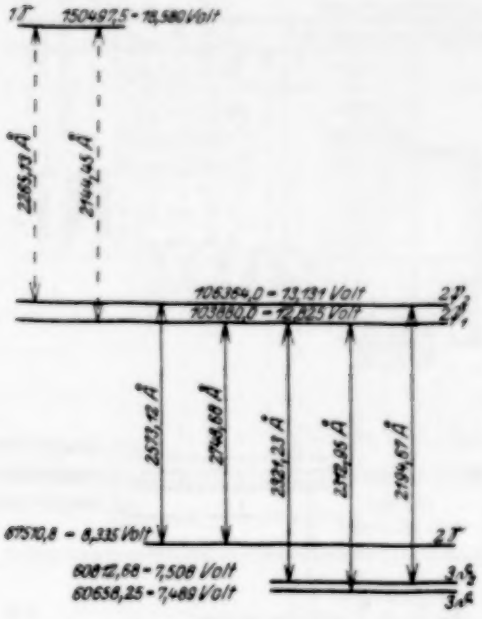


Fig. 3 b.

Gemeinsam mit der zweiten Resonanzlinie $1S - 2p_2$ tritt die vorläufig noch nicht eingeordnete Linie $\lambda = 2267{,}48$ auf. Herr Prof. Gerlach machte mich gesprächsweise darauf aufmerksam, daß die drei in der Tabelle 3 notierten und noch nicht eingeordneten Linien $\lambda = 2329{,}27$, $\lambda = 2267{,}48$ und $\lambda = 2239{,}86$ eine Gruppe bilden, da ihre Schwingungsdifferenzen $\Delta\nu = 1169{,}6$ bzw. $\Delta\nu = 543{,}5$ mit großer Genauigkeit den bekannten Schwingungsdifferenzen

$$\Delta\nu = 2p_2 - p_1 = 1171{,}05 \quad \text{bzw.} \quad \Delta\nu = 2p_3 - 2p_2 = 541{,}86$$

entsprechen. Auch Fowler gibt (a. a. O. S. 145) diese Beziehung an. Die drei Linien bilden also sicher ein Triplett, das dem Bogenspektrum einzureihen ist.

Die Linie 2267,48, deren Auftreten mit der $2p_3$-Bahn zusammenhängen muß, erscheint dabei viel häufiger in Absorption als die Linien 2239,86 und 2329,27, bei denen die $2p_{1,3}$-Niveaux eine Rolle spielen.

Es ist dies eine gewisse Analogie zu dem Auftreten der Resonanzlinie $1S - 2p_2$, die als einzige Kombination der Terme $1S$ und $2p_i$ existiert, während die Kombinationen $1S - 2p_{1,3}$ nicht vorhanden sind.

Die nächstfolgende Gruppe ist das erste Triplett der ersten Nebenserie $2p_i - 3d_j$. Ihre Glieder verhalten sich nicht gleichmäßig, das letzte Glied $2p_3 - 3d_3$ erscheint schwerer in Absorption als die übrigen.

Die bei den vorliegenden Versuchen am seltensten auftretenden Absorptionslinien waren zwei Glieder des ersten Tripletts der zweiten Nebenserie: $2p_1 - 2s$ und $2p_2 - 2s$, während $2p_3 - 2s$ nur in Emission erschien.

Auch höhere Seriengruppen $2p_i - 3s$, $2p_{1_2} - 4d_j$ waren nur in Emission sichtbar[1]), während die Glieder des Einfachliniensystems, mit Ausnahme der Resonanzlinie $1S - 2P$, sich gar nicht vom kontinuierlichen Hintergrund abhoben.

Wenn wir als Grundbahn dem Valenzelektron im neutralen Atom eine $1S$-Bahn zuordnen und den Übergang in die $2P$-Bahn als den nächst wahrscheinlichen ansehen, so läßt sich eine weitere Reihenfolge unmöglich voraussagen, solange die Linie $\lambda = 2267{,}48$ nicht eingeordnet ist.

Unerklärt bleibt bis jetzt jedenfalls der Übergang von $1S$ aus in die $2p_1$- und $2p_3$-Bahnen, der quantenmäßig verboten ist. Ob er durch Elektronenstoß erfolgt, ob er geschieht auf dem Umweg über eine d-Bahn von der Art: $1S \longrightarrow 2p_2 \longrightarrow 3d_i \longrightarrow 2p_{1,3}$, wie es Foote und Mohler für möglich halten, muß dahingestellt bleiben.

II. Die Funkenlinien. Von den Funkenlinien wurde in Absorption das Dublett $2\mathfrak{P}_1 - 1\mathfrak{S}$ und $2\mathfrak{P}_2 - 1\mathfrak{S}$ nach dem Auftreten der Bogenresonanzlinie $1S - 2P$ wahrgenommen. Diese beiden Linien er-

---

[1]) Wie auf S. 30 erwähnt, notiert V. Henri bei seinen Spektraluntersuchungen des Unterwasserfunkens als Absorptionslinien des Al die Seriengruppen: $2p_i - md$ ($m = 3, 4, 5, 6, 7$) und $2p - ms$ ($m = 3$), also fünf aufeinanderfolgende Gruppen der ersten, eine der zweiten Nebenserie. Aus den Versuchen von Grotrian (ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922) wissen wir, daß im unangeregten Zustand das Serienelektron im In- und im Tl-Atom in einer $2p$-Bahn kreist. Al gehört derselben Gruppe des periodischen Systems an. Das Auftreten von Absorptionslinien, die alle einem Elektronenübergang entsprechen, der eine $2p$-Bahn als Ausgangsniveau hat, rechtfertigt den Schluß, daß auch im Al die Grundbahn des Valenzelektrons eine $2p$-Bahn ist. Im Absorptionsspektrum des Cd-Atoms hingegen, dessen Valenzelektron im Normalzustande auf einer $1S$-Bahn kreist, erschienen von jeder der zwei Nebenserien nur die erste Gruppe. Das Cd-Atom muß schon angeregt sein, um von einer der $2p$-Bahnen aus die den Nebenserien entsprechenden Übergänge zu vollführen.

schienen also sehr bald, was auf eine außerordentlich starke Ionisation des Dampfraumes hindeutet[1]). Wie schon oben erwähnt, sind wir geneigt, diese der starken photoelektrischen Wirkung der kurzwelligen Strahlung des Funkenkernes zuzuschreiben.

Die Ionisation des Dampfraumes thermisch zu rechtfertigen, geht wohl nicht an, da nach Foote und Mohler[2]) eine 50proz. thermische Ionisation in Cd-Dampf: bei einem Druck von $p = 0{,}01$ Atm. erst bei $T = 8100^0$, bei einem Druck von $p = 1$ Atm. erst bei $T = 11600^0$ erreicht wird. Dieses sind Temperaturen, die im Dampfraum um den Funken herum sicher nicht vorhanden sind. Da der Druck im Dampfraum wahrscheinlich noch viel größer als 1 Atm. ist, so wird eine rein thermische Ionisation um so unwahrscheinlicher.

Das Dublett $2\,\mathfrak{P}_{1,2} - 2\,\mathfrak{S}$, ebenso wie die drei Linien der ersten Nebenserie ($2\,\mathfrak{P}_{1,2} - 3\,\mathfrak{D}_{1,2}$) erhielt man nur in Emission. Von Paschen dem Funkenspektrum zugeschrieben, aber noch nicht eingeordnet, ist das Dublett $\lambda = 3535{,}82$ Å und $\lambda = 3250{,}3$ Å mit der Schwingungsdifferenz $\Delta\nu = 2483{,}61 = 2\,\mathfrak{P}_2 - 2\,\mathfrak{P}_1$. Dies tritt stets in Emission auf. Es erscheinen also nur die beiden Funkenlinien $2\,\mathfrak{P}_{1,2} - 1\,\mathfrak{S}$ in Absorption, man muß daher dem Restelektron des ionisierten Atoms als normale Grundbahn die $1\,\mathfrak{S}$-Bahn zuordnen. Das Elektron springt bei der ersten Anregung von der $1\,\mathfrak{S}$-Bahn auf eine $2\,\mathfrak{P}_2$- oder $2\,\mathfrak{P}_1$-Bahn. Mit den berechneten Termgrößen[3]):

$1\,\mathfrak{S}$	= 150 497,5 (nach Paschen-Götz),	$1\,\mathfrak{S}$	= 140 225,7 (nach Fowler)
$2\,\mathfrak{P}_2$	= 106 364,0 „ „	$2\,\mathfrak{P}_2$	= 96 090,0 „ „
$2\,\mathfrak{P}_1$	= 103 880,0 „ „	$2\,\mathfrak{P}_1$	= 93 607,2 „ „

ist dies im Einklang.

Es scheint nicht unberechtigt, aus den Versuchen einen Schluß auf die Lebensdauer der Anregungszustände im neutralen und im ionisierten Atom zu ziehen. Den ersten Übergang des Elektrons aus der Normalbahn ($1\,S$ bzw. $1\,\mathfrak{S}$) in die nächst höheren Bahnen ($2\,P$, $2\,p_2$ bzw. $2\,\mathfrak{P}_{1,2}$)

---

[1]) E. und L. Bloch (a. a. O.) haben bei ihren Spektraluntersuchungen des Unterwasserfunkens Funkenlinien nur in Emission gefunden, und stellen den Satz auf, es sei dies ein markanter Unterschied zwischen Bogen- und Funkenlinien. Wir können diese Behauptung nicht stützen, sowohl für Cd als auch für Cu und Ag, deren Untersuchung augenblicklich im Gange ist, fanden sich eine Reihe von Funkenlinien auch in Absorption.

[2]) Foote und Mohler, a. a. O. S. 163, berechnet nach Meg Nad Saha, Proc. Roy. Soc. London **99**, 135, 1921.

[3]) Paschen-Götz gibt die Termgrößen an als „von Fues geschätzt" (vgl. E. Fues, Ann. d. Phys. **63**, 18, 1920. Fowler (a. a. O. S. 145) betont, daß diese Werte nur als ungefähre Annäherung betrachtet werden dürften.

beobachten wir fast gleich häufig; die nächsten hingegen (von $2p$ nach $3d$ resp. $2s$) nur beim neutralen Atom. Dazu kommt, daß der Übergang von $2p_1$ und $2p_3$ aus erst nach einem bisher noch unbekannten Sprung in diese Bahnen erfolgen kann. Im ionisierten Atom ist ein zweiter Übergang von $2\mathfrak{P}_{1,2}$ aus nicht mehr als Absorptionsvorgang beobachtbar. Man muß darum annehmen, daß die Lebensdauer der Anregungszustände $2\mathfrak{P}_{1,2}$ im ionisierten Atom bedeutend kürzer ist als der $2p$-Zustand im neutralen Atom.

Zusammenfassung. Die Methode, das Absorptionsspektrum eines Metalles aus dem Spektrum des Unterwasserfunkens zu gewinnen, wird näher diskutiert. Um den Funkenkern bildet sich nachweisbar ein Dampfmantel aus, der in großer Zahl neutrale unangeregte und angeregte, ferner ionisierte Atome enthält, die dem Elektrodenmetall entstammen. Der Entladungskern selbst gibt ein kontinuierliches Spektrum, das aber nicht, wie öfters vermutet wird, durch H^+-Ionen verursacht werden muß.

Das Spektrum des Unterwasserfunkens von Cd zeigt Emissionslinien und Absorptionslinien auf kontinuierlichem Hintergrunde, wovon die letzteren alle, die ersteren in überwiegender Mehrheit dem Seriensystem angehören. Die Versuchsbedingungen werden angegeben, unter denen die Anzahl der erscheinenden Absorptionslinien von Null bis auf ein Maximum gesteigert werden kann. Ihr Auftreten wird begünstigt durch Erhöhung der Frequenz des Schwingungskreises, Verringerung der Spannung und Vergrößerung des Elektrodendurchmessers. Aus der Reihenfolge des Erscheinens von Absorptionslinien lassen sich Schlüsse ziehen auf die Folge von Zuständen, die das Atom bei äußerer Anregung durchläuft.

Die im Unterwasserspektrum des Cd auftretenden Absorptionslinien werden in sechs Gruppen geteilt, wovon jede schwerer erscheint als die ihr vorangehende. Die am leichtesten auftretenden Absorptionslinien im Bogen- und Funkenspektrum entsprechen dem Übergang des Elektrons im neutralen und im ionisierten Atom aus der Normalbahn in die nächst höhere. Als Normalbahn des Valenzelektrons im neutralen Atom wird die $1\,S$-Bahn, im ionisierten Atom die $1\,\mathfrak{S}$-Bahn gefunden, als die nächstwahrscheinlichen die $2P$- bzw. $2\mathfrak{P}_{1,2}$-Bahnen. Man erhält die Resonanzlinie $1\,S - 2\,P$ leichter in Absorption als die Resonanzlinie $1\,S - 2\,P_2$.

Vorstehende Untersuchung wurde ausgeführt auf eine Anregung von Herrn Prof. V. Henri hin, dem ich dafür zu bestem Danke verpflichtet bin.

Zürich, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über die Gesamtstrahlung des Leuchtkörpers der Nernstlampe bei verschiedenen Temperaturen [1]).

Von **E. Wiegand** in Berlin.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1924.)

Die Gesamtstrahlung des Leuchtkörpers der Nernstlampe wird zwischen 1000 und 2300° C, die des Uranoxyduloxydes, M_3O_8, zwischen 900 und 1440° C gemessen und mit der des Platins und Wolframs verglichen. Aus den Messungen ergibt sich im Zusammenhang mit den bisher gemachten Erfahrungen, daß bei Oxyden hohes Strahlungsvermögen immer mit guter Leitfähigkeit verbunden ist. Diesem Zusammenhang scheint allgemeinere Bedeutung zuzukommen.

Einleitung. Die in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, daß das Absorptionsvermögen sowie die Gesamtstrahlung (ausgedrückt in Prozenten der Strahlung des schwarzen Körpers) bei Metallen nur wenig mit der Temperatur ansteigen, solange sich der Aggregatzustand nicht ändert. Es schien nun wünschenswert festzustellen, wie sich in dieser Richtung die nichtmetallischen Körper verhalten. Insbesondere interessierte es, ob irgendwelche Zusammenhänge zwischen Gesamtstrahlung und anderen Temperaturfunktionen, z. B. der elektrischen Leitfähigkeit, aus den erhaltenen Werten abzuleiten waren.

Zu diesem Zwecke wurden die Nernstmasse der üblichen Zusammensetzung [2]), Uranoxyduloxyd, U_3O_8 [3]), sowie Kohlestäbe der Firma Siemens & Co., Lichtenberg, untersucht. Außerdem wurden die vorhandenen Werte von Platin und Wolfram zum Vergleich herangezogen sowie bei letzterem einige ergänzende Messungen ausgeführt.

Über die Gesamtstrahlung des Nernststiftes ist so gut wie nichts bekannt. In bezug auf die Strahlung im sichtbaren Gebiet ist die Arbeit von Kurlbaum und Günther-Schulze [4]) erwähnenswert. Die Verfasser stellen fest, daß der Nernststift von 1100 bis 1500° C in der Gegend von 0,50 bis 0,55 μ ein Gebiet erheblich stärkerer Emission besitzt. Er strahlt also bei diesen Temperaturen selektiv. Die Strahlungsunterschiede werden aber mit steigender Temperatur immer geringer und

---

[1]) Auszug aus der Berliner Dissertation 1923.

[2]) Zirkonoxyd mit einem Zusatz von 15 Proz. Yttererden.

[3]) Stäbe aus gepreßtem U_3O_8, in Luft gebrannt, sind gut leitend und lassen sich elektrisch bis auf 1500° erhitzen.

[4]) F. Kurlbaum u. Günther-Schulze, Pyrometrische Messungen an Nernstlampen und Hohlkörpern aus Nernstmasse. Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 428—435, 1903.

verschwinden bei 1800° C ganz. In Übereinstimmung hiermit befinden sich Bemerkungen von Nernst[1]) und Koenigsberger[2]). Beide nehmen an, daß der Nernststift bei seiner Brenntemperatur (etwa 2200° C) nahezu schwarz strahlt.

Methode der Temperaturbestimmung. Für die Temperaturmessungen wurde ein optisches Pyrometer von Siemens & Halske, nach Art der Holborn-Kurlbaum-Pyrometer angefertigt, benutzt. Es waren zwei von der Reichsanstalt geeichte Pyrometerlampen sowie eine nach diesen geeichte Pyrometerlampe vorhanden. Für Temperaturen über 1500° C wurden für die Messung genau geeichte Rauchgläser benutzt. Diese waren vorher an einer Wolframbandlampe geeicht sowie mit verschiedenen von anderer Seite geeichten Rauchgläsern verglichen worden. Die Unterschiede bei Anwendung der Rauchgläser wurden zwischen 1600 bis 2000° C zu etwa $\pm 15^0$ und zwischen 2000 bis 3000° C zu etwa $\pm 40^0$ berechnet. Die Abweichungen bei der Messung ohne Rauchgläser betrugen etwa $\pm 7^0$.

Absorptionsvermögen der Nernstmasse und des Uranoxyds. Es gelang, das Absorptionsvermögen dadurch zu bestimmen, daß dünne Drähte von bekanntem Schmelzpunkt auf dem Nernststift unter gleichzeitiger Bestimmung der schwarzen Temperatur der Oberfläche des Stiftes bis zum Schmelzen erhitzt wurden. Für diesen Zweck wurden chemisch reine Silber-, Gold-, Palladium- und Platindrähte der Firma Heraeus vom dünnsten herstellbaren Durchmesser angewandt. Es ist ohne weiteres klar, daß die in der Literatur als Schmelztemperaturen für diese Metalle angegebenen Werte nicht als wahre Temperaturen der Oberfläche des Nernststifts beim Schmelzen eingesetzt werden können. Denn die Wärmeleitung des Schmelzdrahtes verursacht, daß an der Stelle der Nernststiftoberfläche, auf der der Draht aufliegt, eine tiefere Temperatur herrscht als auf der übrigen Oberfläche. Aus diesem Grunde wird beim Schmelzen des Drahtes der nicht vom Draht bedeckte Teil des Nernststiftes schon einige Grad heißer als der schmelzende Draht sein. Dieser Unterschied zwischen der Schmelztemperatur der Drähte und der Temperatur der Oberfläche mußte erst bestimmt werden, ehe das Absorptionsvermögen der Nernstmasse nach der oben beschriebenen Methode bestimmt werden konnte. Zu diesem Zwecke wurden die Drähte

---

[1]) W. Nernst, Phys. ZS. **7**, 380, 1906.

[2]) J. Koenigsberger, Lichtemission und elektrische Leitfähigkeit fester Körper, Phys. ZS. **14**, 643, 1913.

auf Kohle, deren Absorptionsvermögen bekannt ist [1]), zum Schmelzen gebracht. Es wurde dabei die Annahme gemacht, daß der Unterschied zwischen Oberflächentemperatur des Stabes und der Schmelztemperatur des Drahtes nicht vom Stabmaterial abhängt, was durch spätere Versuche bestätigt wurde.

Die Kohlestäbe hatten den gleichen Durchmesser wie die später verwendeten Nernststäbe. Sie wurden unter einer Glasapparatur in Stickstoff langsam elektrisch erhitzt, bis die Drähte durchschmolzen, und die schwarze Temperatur des Kohlestabes wurde beim Schmelzpunkt der Drähte mit dem Pyrometer gemessen. Die Palladium- und Platindrähte zerbröckelten, ohne zu schmelzen, wohl infolge von Kohlenstoffaufnahme. Unter Berücksichtigung der Strahlungsverluste an der Glasglocke und des Absorptionsvermögens der Kohle von 0,68 (für $\lambda = 0{,}65\,\mu$) schmolz der 0,038 mm starke Silberdraht bei 1022° C (Mittel aus vier Messungen) und der 0,03 mm starke Golddraht bei 1108° C.

Die gleichen Messungen wurden dann noch auf Chromoxyd durchgeführt, dessen Absorptionsvermögen [2]) vorher roh zu 0,75 bestimmt worden war. Der Einfachheit halber wurde auf dem Nernststift eine Chromsäurelösung aufgetragen und verglüht. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis sich eine gleichmäßige Schale ven Cr_2O_3 um den Nernststift gebildet hatte. Auf dem so präparierten Stift wurden nun die Drähte wieder bis zum Schmelzen erhitzt. Die Zahlen der Tabelle 1 stellen die Mittelwerte aus 5 bis 10 Messungen dar. Für Silber wurde die Temperatur der Oberfläche beim Schmelzen der Drähte noch auf einem Manganoxydulüberzug bestimmt. Sein Absorptionsvermögen ist mit 0,75 für $\lambda = 0{,}65\,\mu$ in Rechnung gesetzt.

Tabelle 1.

	Silber	Gold	Palladium	Platin
Durchmesser in Millimeter	0,038	0,03	0,02	0,02
Wahre Temperatur des Überzugs in 0° C beim Schmelzpunkt der Drähte	1032	1113	1596	1810
	1024 (MnO)	—	—	—

Die Werte der Tabelle bestätigen die auf Kohle gefundenen Werte für Silber und Gold äußerst gut und somit auch die Annahme, daß der

[1]) Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 24—25, 1911.

[2]) Nach neueren genauen Messungen liegt das Absorptionsvermögen des Chromoxyds etwas höher: 0,80 bis 0,9. Jedoch beeinflußt diese Änderung nicht wesentlich das Endergebnis der Arbeit.

Unterschied zwischen Oberflächentemperatur des Stabes und Schmelztemperatur des Drahtes nicht merklich vom Material des Stabes abhängt.

Die schwarzen Temperaturen des Nernststiftes beim Schmelzen der Drähte wurden auf die schon bei der Bestimmung der wahren Temperaturen beschriebene Art gemessen. Tabelle 2 enthält die gefundenen Werte.

Tabelle 2.

	Silber	Gold	Palladium	Platin
Durchmesser in Millimeter	0,038	0,03	0,02	0,02
Schwarze Temperatur der Nernstmasse beim Schmelzen der Drähte in °C . .	894	982	1507	1738

In Verbindung mit den Werten der Tabelle 1 läßt sich das Absorptionsvermögen der Nernstmasse nach der Formel

$$\ln A = \frac{c_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_s}\right)$$

berechnen.

Tabelle 3.

	Silber	Gold	Palladium	Platin
Wahre Temperatur in °C	1022	1108	1596	1810
Schwarze Temperatur in °C	894	982	1507	1738
[$\lambda = 0{,}65\,\mu$ [1])]	0,16	0,20	0,56	0,69

Schließlich wurde auch noch das Absorptionsvermögen der Nernstmasse beim Schmelzpunkt bestimmt, und zwar in der Weise, daß zunächst die schwarze Schmelztemperatur des Nernststiftes bei elektrischer Heizung und dann der Schmelzpunkt eines Stückes Nernstmasse im Heizrohr bestimmt wurde. In dem letzteren Falle wurde, da es sich ja um Hohlraumstrahlung handelte, die wahre Temperatur gemessen. Für diesen Versuch wurde ein Ofen [2]) mit einem Heizkörper aus Wolframblech benutzt.

[1]) Die geringe Verschiebung der wirksamen Wellenlänge des benutzten Rotfilters mit der Temperatur brauchte angesichts der viel größeren übrigen Versuchsfehler nicht berücksichtigt zu werden.

[2]) Der Ofen ist in der Dissertation (1923) unter Beifügung der Konstruktionszeichnungen ausführlich beschrieben. Nachdem die vorliegende Arbeit zum Druck gegeben war, wurde dem Verfasser die inzwischen erschienene Veröffentlichung von W. Fehse, ZS. f. techn. Phys. **5**, 473. 1924 bekannt, in der ein ähnlicher Ofen beschrieben wird, dessen Röhren jedoch aus gepreßtem Wolframpulver hergestellt sind.

Die schwarze Schmelztemperatur wurde aus den drei Einzelwerten 2536, 2534, 2531 zu im Mittel 2534 ± 40^0 C gefunden. Im Wolframofen wurden zwei Schmelzpunktbestimmungen vorgenommen, und zwar eine in Stickstoff (2564° C), die andere im Vakuum (2544° C). Der Mittelwert aus beiden Beobachtungen ist 2555 ± 40^0 C.

Da der Unterschied zwischen schwarzer und wahrer Schmelztemperatur innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit liegt, ist anzunehmen, daß der Nernstkörper (bei 0,65 μ) bei dieser Temperatur schwarz strahlt.

Das Absorptionsvermögen des Uranoxyds wurde beim Goldschmelzpunkt auf die schon beim Nernststift geschilderte Weise bestimmt. Die schwarze Temperatur des U_3O_8-Stabes beim Schmelzen des Golddrahtes betrug 1084° C, die wahre 1108° C, daraus berechnet sich das Absorptionsvermögen zu 0,76 für $\lambda = 0{,}65\,\mu$. Es wurde davon abgesehen, das Absorptionsvermögen des Uranoxyds auch noch für höhere Temperaturen zu bestimmen, da kaum anzunehmen ist, daß eine bedeutende Änderung nach höheren Temperaturen zu eintritt und eine kleine Änderung im Absorptionsvermögen (bei der Schwärze der Strahlung) nur geringe Fehler in der Temperatur ausmacht.

Gesamtenergieverbrauch der Nernstmasse und des Uranoxyds in Luft. Der Gesamtenergieverbrauch der Nernstmasse in Luft wurde durch Messung der verbrauchten elektrischen Energie bestimmt, und zwar diente das Watt, auf die Oberflächeneinheit bezogen, als Maß. Die Wattmenge wurde durch Stromstärke- und Spannungsmessung bestimmt. Zu diesem Zweck wurden an den 2 mm bzw. 1,4 mm starken Nernststiften Sondendrähte aus Platin, die zum Abnehmen der Spannung dienten, befestigt. Aus dem Abstand dieser Sondendrähte und dem Durchmesser des Stiftes wurde die Gesamtoberfläche berechnet. Von 30 zu 30 Grad wurde die schwarze Temperatur genau mit dem Kurlbaum-Pyrometer bestimmt und gleichzeitig Ampere- und Voltmeter abgelesen. Auf diese Weise wurden die Watt/cm² Oberfläche in Abhängigkeit von der schwarzen Temperatur erhalten. Mit Hilfe des vorher bestimmten Absorptionsvermögens der Nernstmasse konnten dann die Werte leicht auf wahre Temperaturen umgerechnet werden [1]).

Wärmeableitungsverluste. Die auf die oben angegebene Weise bestimmten Werte für die Watt/cm² Oberfläche enthalten noch die

[1]) Da das Absorptionsvermögen nur bei den fünf Fixpunkten genau bestimmt war, mußte es für die Zwischentemperaturen aus der durch diese Punkte gelegten Kurve interpoliert werden.

Abkühlungsverluste, die durch die Luftmassen, die den brennenden Nernst- bzw. Uranoxydstift umgeben, verursacht werden. Wenn man annimmt, daß diese Verluste nicht von dem Material des glühenden Körpers abhängen [1]), so kann man sie sehr leicht auf folgende Weise bestimmen.

Man mißt die Watt/cm² Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur, die ein elektrisch erhitzter Kohlestab einmal in einem Gas und sodann im Vakuum verbraucht. Durch Subtraktion der Vakuum- von den Gaswerten, die zu den gleichen Temperaturen gehören, erhält man die Abkühlungsverluste. Es wurden 1 und 2 mm starke Kohlestäbe gemessen, und zwar in Stickstoff, weil er von den reinen Gasen in Molekulargewicht und Wärmeleitfähigkeit der Luft noch am nächsten kommt. Auf die benutzte Apparatur soll hier nicht näher eingegangen werden.

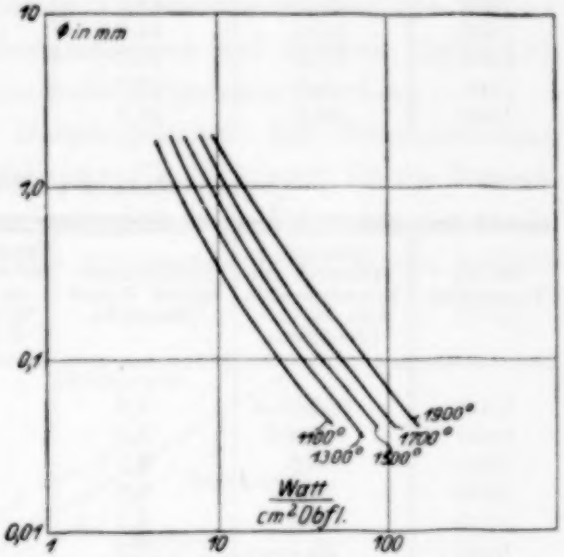


Fig. 1. Abhängigkeit der Abkühlungsverluste vom Durchmesser für verschiedene absolute Temperaturen (nach Langmuirschen und eigenen Werten).

Die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Konvektionsverluste vom Durchmesser des Stabes für die gleiche Temperatur ergibt auf gewöhnlichem Koordinatenpapier hyperbelähnliche Kurven, auf logarithmisch geteiltem Papier fast gerade Linien (s. Fig. 1). Die letztere Darstellung eignet sich besonders für Interpolationen für beliebige Durchmesser [2]).

Gesamtstrahlung. Von den Werten für die Watt/cm² Oberfläche, die der Nernststift beim Brennen in Luft verbraucht, müssen noch die schon weiter oben angegebenen Konvektionsverluste abgezogen werden, um zu der reinen Gesamtstrahlung zu gelangen. In Tabelle 4 ist diese Rechnung durchgeführt, ebenso in Tabelle 5 für den Uranoxydstift.

---

[1]) Diese Ansicht vertritt auch Langmuir in seiner Arbeit „Convection and conduction of heat in gases", Phys. Rev. **34**, 401, 1912, Nr. 6.

[2]) In der Darstellung sind die Werte aus der weiter vorn angeführten Arbeit von Langmuir mitenthalten.

Tabelle 4.

Nernststift, Durchmesser 1,4 mm.

Wahre Temperatur in °C	Gesamtverbrauch der Nernstmasse in Luft W/cm² Oberfläche	Abkühlungsverlust W/cm² Oberfläche	Gesamtstrahlung der Nernstmasse im Vakuum W/cm² Oberfläche	Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers W/cm² Oberfläche	Proz. der Strahlung des schwarzen Körpers
1100	11,0	8,3	2,7	20,3	13,3
1200	13,6	9,8	3,8	26,8	14,2
1300	16,7	11,2	5,5	34,9	15,8
1400	21,3	12,7	8,6	44,7	19,3
1500	28,0	14,2	13,8	56,3	24,5
1600	37,4	15,7	21,7	70,2	30,9
1700	49,8	17,2	32,6	86,4	37,7
1800	69,3	18,7	50,6	105,3	48,1

Nernststift, Durchmesser 2,1 mm.

Wahre Temperatur in °C	Gesamtverbrauch der Nernstmasse in Luft W/cm² Oberfläche	Abkühlungsverlust W/cm² Oberfläche	Gesamtstrahlung der Nernstmasse im Vakuum W/cm² Oberfläche	Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers W/cm² Oberfläche	Proz. der Strahlung des schwarzen Körpers
1000	7,0	4,6	2,4	15,0	16,0
1100	8,6	5,3	3,3	20,3	16,3
1200	10,6	6,1	4,5	26,8	16,8
1300	14,0	6,9	7,1	34,9	20,3
1400	19,0	7,7	11,3	44,7	25,3
1500	25,1	8,4	16,7	56,3	29,7
1600	34,4	9,2	25,2	70,2	35,9
1700	47,2	10,0	37,2	86,4	43,1
1800	61,5	10,8	50,7	105,3	48,2
1900	79,7	11,6	68,1	127,1	53,6
2000	105,3	12,3	93,0	152,2	61,1
2100	137,3	13,1	124,2	180,7	68,7
2200	170,5	13,9	156,6	213,2	73,5
2300	203	14,7	188,5	249,8	75,4

Tabelle 5.

Uranoxydstab, Durchmesser 1,6 mm.

Wahre Temperatur in °C	Gesamtverbrauch in Luft W/cm² Oberfläche	Abkühlungsverlust W/cm² Oberfläche	Gesamtstrahlung von U_3O_8 im Vakuum W/cm² Oberfläche	Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers W/cm² Oberfläche	Proz. der Strahlung des schwarzen Körpers
900	13,0	4,7	8,3	10,76	77,1
1000	17,7	5,8	11,9	14,97	79,5
1100	22,9	6,9	16,0	20,26	79,0
1200	29,2	8,0	21,2	26,83	79,0
1300	36,5	9,1	27,4	34,90	78,5
1400	45,0	10,2	34,8	44,66	77,9
1440	49,4	10,6	38,8	49,08	79,1

Die Gesamtstrahlung der Kohle wurde aus den Messungen der Konvektionsverluste (Vakuum) zu etwa 80 Proz. der Strahlung des schwarzen Körpers berechnet. Sie ist wenig von der Temperatur abhängig. Es wird darauf verzichtet, Zahlenwerte anzugeben, da die Oberfläche der Kohlestäbe nach der Messung (wohl durch Oxydation) nicht einheitlich aussah.

Die Gesamtstrahlung des Wolframs wurde an einer besonders dazu hergestellten Vakuumlampe gemessen. Da die erhaltenen Werte im wesentlichen mit den von Worthing[1]) sowie den neueren von E. Lax und M. Pirani[2]) gefundenen übereinstimmen und letztere hinlänglich bekannt sind, sind auch hier Zahlenwerte fortgelassen worden.

Hauptergebnisse. Die Hauptergebnisse der Untersuchungen gehen am besten aus folgender Zeichnung (Fig. 2) hervor, die die Gesamtstrahlung der untersuchten Körper, ausgedrückt in Prozenten der Strahlung des schwarzen Körpers, für alle gemessenen Temperaturen enthält.

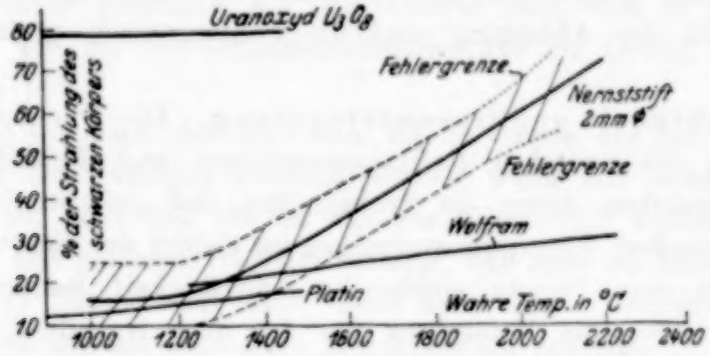


Fig. 2.

Gesamtstrahlung der untersuchten Substanzen in Abhängigkeit von der Temperatur (ausgedrückt in Prozenten der Strahlung des schwarzen Körpers).

Die Gesamtstrahlung des Uranoxyds im Verhältnis zu der des schwarzen Körpers bleibt für den untersuchten Temperaturbereich konstant. Die Ursache ist darin zu suchen, daß das Uranoxyd U_3O_8 schon bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von 1000° C ein nahezu schwarzer Körper ist.

Anders verhält sich die Nernstmasse. Diese zeigt bei 1000° C eine Gesamtstrahlung von nur 16 Proz. der des schwarzen Körpers. Mit höherer Temperatur steigt die Gesamtstrahlung zuerst langsam, dann

[1]) Worthing, Phys. Rev. **10**, 393, 1917.

[2]) E. Lax und M. Pirani, Über Lichtstrahlung und Gesamtstrahlung des Wolframs, ZS. f. Phys. **22**, 275, 1924, Nr. 5.

schneller, bis sie bei der Brenntemperatur der Nernstmasse (2200° C) etwa 75 Proz. der Strahlung des schwarzen Körpers von derselben Temperatur erreicht hat.

Die Gesamtstrahlung des Wolframs und Platins, ausgedrückt in Prozenten der Strahlung des schwarzen Körpers, steigt verhältnismäßig wenig an. Sie beträgt beim Platin bei 1500° C etwa 18 Proz. und beim Wolfram bei 2200° C etwa 30 Proz. der Strahlung des schwarzen Körpers.

Es zeigt sich also, daß der Nernststift zwischen dem schon bei niedriger Temperatur schwarzen Uranoxyd und den Metallen Wolfram und Platin eine Sonderstellung einnimmt.

Die möglichen Abweichungen von den gefundenen Werten betragen, wie die Fehlerrechnung ergab, bei den niedrigsten Temperaturen, die gemessen wurden, $\pm$ 60 Proz. Sie werden nach höheren Temperaturen zu kleiner und betragen bei 1800° C nur noch etwa $\pm$ 14 Proz. vom Gesamtergebnis, ausgedrückt in Prozenten der Strahlung des schwarzen Körpers. In der Abbildung sind die Fehlergrenzen gestrichelt eingezeichnet.

Leitfähigkeit und Gesamtstrahlung. Die bekannten Gesetzmäßigkeiten, die zwischen Reflexionsvermögen und Leitfähigkeit bei Metallen[1]) bestehen, sowie die Beobachtung, daß gefärbte Oxyde, also solche mit großem Absorptionsvermögen im Gebiet des sichtbaren Spektrums meist eine bessere elektrische Leitfähigkeit besitzen als ungefärbte[2]), ließen die Vermutung zu, daß auch irgendwelche Gesetzmäßigkeiten zwischen Gesamtstrahlung und Leitfähigkeit bei Oxyden bestehen. Aus diesem Grunde wurde die Leitfähigkeit der Nernstmasse und des Uranoxydes festgestellt.

Die folgenden Werte für das elektrische Leitvermögen des Nernststiftes sind einer Arbeit von Koenigsberger[3]) entnommen.

Spez. Leitfähigkeit = Reziproke Ohm auf 1 cm Länge und 1 cm² Querschnitt.

Mittlere Temperatur °C	493	540	672	775	850	1100	1150	2200
Spez. Widerstand . . .	42	37	26	24	20	5,6	4,6	0,6
Spez. Leitfähigkeit . .	0,0238	0,027	0,0385	0,0417	0,050	0,179	0,217	1,667

[1]) Siehe u. a. Hagen und Rubens, Ann. d. Phys. **11**, 1873, 1903.

[2]) W. Biltz, Über die Farben anorganischer Verbindungen, ZS. f. anorg. Chem. **127**, 169, 1923, Nr. 3.

[3]) Koenigsberger, Elektrisches Verhalten der variablen Leiter, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **11**, 119, 1914.

Die Werte stimmen mit eigenen Meßergebnissen gut überein. Von letzteren sind, da die Bohrung in den gemessenen Nernststiften eine genaue Querschnittsbestimmung nicht zuließ, keine Zahlen angegeben.

Die Leitfähigkeit des Uranoxyds in Abhängigkeit von der Temperatur wurde an massiven (bei 1200° gebrannten) Stäben im Platinwiderstandsofen gemessen. Die Temperatur gab ein Platin-Platinrhodiumthermoelement an. Durch Verwendung ganz geringer Stromstärken wurde verhindert, daß der Stab sich über die Ofentemperatur selbst erwärmte. Nachstehende Tabelle enthält die gefundenen Werte:

Temperatur °C . .	50	100	200	300	400	500	600	700	800	900	950
Spez. Leitfähigkeit .	0,05	0,075	0,25	0,5	1,05	1,88	2,95	4,08	5,60	7,86	9,35

Aus den Werten ersieht man, daß das Uranoxyd schon bei 500° C so gut leitet wie der Nernststift bei seiner Brenntemperatur. Stellt man die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Nernststiftes von der Temperatur graphisch dar, so bemerkt man, daß in der Gegend von 1000° wie bei der Gesamtstrahlungskurve ein Gebiet starken Anstiegs liegt.

Es hat demnach den Anschein, als ob Oxyde nur dann ein großes elektrisches Leitvermögen besitzen können, wenn ihre Gesamtstrahlung sehr groß ist, oder daß ein bei niederer Temperatur weißes Oxyd, also ein solches mit geringer Gesamtstrahlung, nur dann bei höherer Temperatur stärker leitend sein wird, wenn auch seine Gesamtstrahlung im Verhältnis zu der des schwarzen Körpers stark zunimmt.

Die vorliegende Arbeit habe ich im Jahre 1922/23 in den Laboratorien der Osram-Gesellschaft, Fabrik A, angefertigt, der alten Fabrikationsstätte der Nernstlampen. Daher standen mir alle dort gemachten älteren Erfahrungen zur Verfügung, wofür ich Herrn Direktor Dr. Mey auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Pirani für stets gewährten Rat zu danken sowie besonders Herrn Dr. Friederich, von dem die Anregung zu den obigen Untersuchungen ausging.

Zur Theorie der Kohäsionskräfte in festen Dielektrika II.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 4. Oktober 1924.)

Im Anschluß an eine frühere Arbeit, in welcher die Kohäsionskräfte im Diamanten und in binären Ionengittern auf Grund eines vereinfachten Atommodells mit kreisförmigen Elektronenbahnen berechnet wurden, sind hier derartige Rechnungen für den Fall von Ellipsenbahnen mit Präzessionsbewegung durchgeführt. Dabei ergeben sich für den Diamanten sehr ähnliche, aber weniger gute Resultate, während für NaCl viel bessere Übereinstimmung mit der Erfahrung erreicht wird. Zum Schluß ist der Einfluß der gegenseitigen Polarisation der Atome (oder Ionen) auf die Attraktions- und Repulsionskräfte diskutiert und die Möglichkeit einer dynamischen Erklärung der letzteren im Anschluß an die Quantentheorie der (anomalen) Dispersion gezeigt.

§ 1. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich eine allgemeine Methode zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Atomen (oder Ionen) entwickelt und diese zur Bestimmung der Kohäsionskräfte im Diamanten und in einigen Salzen angewandt. Obwohl dabei im ersten Falle ein vereinfachtes Modell des Kohlenstoffatoms zugrunde gelegt war, indem Ellipsenbahnen durch Kreisbahnen ersetzt wurden, haben sich in bezug auf Strukturtypus, Gitterabstand und Gitterenergie befriedigende Resultate ergeben. Im zweiten Falle zeigte sich aber die erwähnte Vereinfachung als ganz unzutreffend.

An dieser Stelle will ich einige Fehler, die bei der Behandlung des Diamanten gemacht worden sind, berichtigen und ferner die Theorie auf den Fall der Ellipsenbewegung der Elektronen erweitern. Der Umstand, daß diese Bewegung mit einer erheblichen Präzessionsdrehung der Keplerellipsen verbunden ist, bietet keine Schwierigkeit, solange wir voraussetzen, daß die Präzessionsdrehung bei allen Atomen dieselbe Phase (und auch folglich dieselbe Winkelgeschwindigkeit) besitzt.

Bei der Berechnung von Ausdrücken $e(n_1, n_2, n_3) \cdot e'(n'_1, n'_2, n'_3)$, welche die Wechselwirkung zweier Atome (S und S') bestimmen, kann man die Mittelwertbildung in bezug auf die Zeit durch eine zweifache Mittelwertbildung, erstens über die Präzession, zweitens über die ungestörte Keplerbewegung, ersetzen. Diese Behauptung ist eine direkte Folge eines allgemeinen Satzes über bedingt periodische Bewegungen. Wird nämlich

[1]) ZS. f. Phys. **25**, 1, 1924.

eine solche Bewegung durch die Winkelkoordinaten $w_1, w_2, \ldots$ charakterisiert, so kann man den Mittelwert irgend einer Funktion $F(w_1, w_2, \ldots)$ durch die Gleichung

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F dt = \int_0^{2\pi} \cdots \int_0^{2\pi} F \frac{dw_1}{2\pi} \frac{dw_2}{2\pi} \cdots \tag{1}$$

definieren. Die gestörte Keplerbewegung eines Elektrons kann man durch zwei Winkelkoordinaten charakterisieren: den Präzessionswinkel w_1 und die mittlere Anomalie w_2. Da nach unseren Vorstellungen (l. c., § 4) w_1 für alle Kohlenstoffatome im Diamantgitter denselben Wert behält, während $w_2' - w_2$ für verschiedene Atome entweder gleich 0 oder π ist, so genügen die genannten Koordinaten, um die Mittelwerte von $e(n_1, n_2, n_3) \cdot e'(n_1', n_2', n_3')$ zu berechnen. Es sei bemerkt, daß der Mittelwert von F von der Integrationsfolge unabhängig ist; demnächst können wir zuerst die Integration in bezug auf w_1 und dann auf w_2 vollziehen. Den ersten Mittelwert $\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} F dw_1$ werden wir mit $\bar{F}$ und den zweiten $\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \bar{F} dw_2$ mit $\bar{\bar{F}}$ bezeichnen. Dieser zweite Mittelwert fällt offenbar mit dem Zeitmittel von F zusammen.

§ 2. Es seien S und S' zwei gleichorientierte Kohlenstoffatome. Wir werden annehmen, daß in einem bestimmten Augenblicke $t = 0$ die vier äußeren Elektronen von S dieselbe Konfiguration wie beim vereinfachten Landéschen Kreisbahnmodell bilden, sich also in den Ecken des Quadrates $P_1 P_2 P_3 P_4$ befinden (Fig. 1 der zitierten Arbeit), und daß in diesem Augenblicke die Apsidallinien mit den Strecken OP_1, OP_2, OP_3, OP_4 zusammenfallen. Bezeichnen wir mit r und Θ den Radiusvektor bzw. die wahre Anomalie eines Elektrons im Moment t, so kann man seine rechtwinkligen Koordinaten (ξ_1, ξ_2, ξ_3) durch die Formeln (10), (10 a) definieren, indem einfach t durch $\Theta + w_1$ und a durch r ersetzt wird. Dementsprechend müssen wir, um den ersten (von der Präzession herrührenden) Mittelwert von $e(n_1, n_2, n_3) \cdot e'(n_1', n_2', n_3')$ zu bekommen in der Formel (12) $a^{n+n'}$ durch das Produkt $r^n \cdot r'^{n'}$ ersetzen und unter τ nicht die wahre Phasendifferenz $w_2' - w_2$, sondern die „geometrische" Phasendifferenz zwischen den Elektronen der betreffenden Atome $\Theta' - \Theta + w_1' - w_1 = \Theta' - \Theta$ verstehen. Bei der ersten Mittelwertbildung bleibt sie wie auch r und r' konstant, so daß $\overline{e(n_1, n_2, n_3) \cdot e'(n_1', n_2', n_3')}$ die Form annimmt, die einer gleichförmigen Rotation der Elektronen

um Kreisbahnen mit den Radien r bzw. r' und einer konstanten Phasendifferenz $\tau = \Theta' - \Theta$ entspricht. In dieser Weise erhalten wir statt (14)

$$\bar{H}_4 = \frac{1}{2}\varepsilon^2 r^2 r'^2 \cos 2\tau \, \Sigma[4,0,0], \tag{2}$$

wobei aber $\bar{H}_4$ noch nicht das gesuchte Zeitmittel, sondern nur das Präzessionsmittel bedeutet.

In derselben Weise erhalten wir, zwar nicht ohne Mühe, folgende (sorgfältig kontrollierten) Ausdrücke:

$$\bar{H}_6 = \frac{\varepsilon^2}{27}\Sigma[6,0,0]\left\{\frac{4}{3} r^3 r'^3 \cos 3\tau - 2 r^4 r'^2 \cos 2\tau\right\}. \tag{3}$$

$$\bar{H}_8 = \frac{\varepsilon^2}{81}\Sigma[8,0,0]\left\{r^4 r'^4\left[\frac{1}{32} + \frac{1}{9}\cos 2\tau + \frac{49}{576}\cos 4\tau\right] - \frac{1}{16} r^6 r'^2 \cos 2\tau\right\}. \tag{4}$$

$$\bar{H}_{10} = \frac{\varepsilon^2}{243}\Sigma.[10,0,0]\left\{\frac{r^5 r'^5}{60}(\cos\tau + \cos 5\tau) - r^6 r'^4 \left(\frac{7}{240}\cos 2\tau + \frac{13}{600}\cos 4\tau\right) + \frac{1}{150} r^7 r'^3 \cos 3\tau - \frac{2}{225} r^8 r'^2 \cos 2\tau\right\}. \tag{5}$$

Im Spezialfalle von Kreisbahnen $r = r' = a$ mit gleichen oder entgegengesetzten Phasen ($\tau = 0, \pi$) müßten (3), (4) und (5) mit den in § 6 berechneten Werten (15), (16), (16 a) und (16 b) zusammenfallen. Wegen der oben erwähnten Rechenfehler[1]) fallen sie etwas davon verschieden aus; es ergibt sich nämlich

$$(\tau = 0), \qquad \bar{H}_6 = -\frac{2}{81}\varepsilon^2 a^6 \Sigma[6,0,0], \tag{3 a}$$

$$(\tau = \pi), \qquad \bar{H}_6 = -\frac{10}{81}\varepsilon^2 a^6 \Sigma[6,0,0], \tag{3 b}$$

$$(\tau = 0, \pi), \qquad \bar{H}_8 = -\frac{\varepsilon^2 a^8}{81}\frac{95}{576}\Sigma[8,0,0], \tag{4 a, b}$$

$$(\tau = 0), \qquad \bar{H}_{10} = -\frac{\varepsilon^2 a^{10}}{243}\frac{71}{14400}\Sigma[10,0,0], \tag{5 a}$$

$$(\tau = \pi), \qquad \bar{H}_{10} = -\frac{\varepsilon^2 a^{10}}{243}\frac{379}{14400}\Sigma'[10,0,0]. \tag{5 b}$$

---

[1]) Diese Fehler sind folgende: 1. In dem Ausdrucke von $\bar{Y}_{4,2}$ auf S. 16 fehlt das Glied $\frac{e(4,0,0)\,.\,e'(0,2,0)}{4!\,2!}\Sigma[4,2,0]$. 2. In den Ausdrücken von $\bar{Y}_{4,4}$ und $\bar{Y}_{6,2}$ auf S. 17 fehlen die Glieder $\frac{e[4,0,0)\,.\,e'(0,2,2)}{4!\,2!\,2!}\Sigma[4,2,2]$ bzw.

§ 3. Um die zweite Mittelwertbildung (in bezug auf die mittlere Anomalie w_2) durchzuführen, führen wir die exzentrische Anomalie v ein, die bekanntlich mit w_2 durch die Keplersche Gleichung

$$v - \eta \sin v = w_2 \tag{6}$$

verknüpft ist (η bedeutet die Exzentrizität, welche im betrachteten Falle der Kohlenstoffatome $\frac{\sqrt{3}}{2}$ beträgt). Durch Differentiation von (6) erhalten wir ferner

$$dw_2 = (1 - \eta \cos v)\, dv. \tag{6a}$$

Andererseits sind r und Θ als Funktion von v durch die Gleichungen gegeben:

$$r = \frac{a(1-\eta^2)}{1 + \eta \cos \Theta} = a(1 - \eta \cos v). \tag{7}$$

Ganz analoge Gleichungen gelten selbstverständlich für r', Θ', v' und w_2'. Im Falle zweier Atome mit gleichen Phasen fallen diese Werte mit den entsprechenden ungestrichenen zusammen, so daß $r^n r'^{n'} \cos k\tau = r^{n+n'}$ und folglich

$$(w_2' = w_2), \quad \overline{r^n r'^n \cos k\tau} = \overline{r^{n+n'}} = \frac{a^{n+n'}}{2\pi} \int_0^{2\pi} (1 - \eta \cos v)^{n+n'+1}\, dv. \tag{8}$$

Entwickelt man $(1 - \eta \cos v)^{n+n'+1}$ nach dem Binomialtheorem, so ergibt sich

$$\overline{r^{n+n'}} = a^{n+n'} \sum_{2k=0}^{2k \leq n+n'+1} C^{2k}_{n+n'+1} C^k_{2k} \left(\frac{\eta}{2}\right)^{2k}. \tag{8a}$$

Der entgegengesetzte Fall $w_2' = w_2 + \pi$ ist viel schwieriger zu behandeln. Die in meiner früheren Arbeit vorgeschlagene Methode der Fourierschen Reihenentwicklung ist praktisch wegen ihrer Umständlichkeit kaum brauchbar. Es bleibt noch die Methode der graphischen Integration übrig. Um diese anzuwenden müssen wir vorerst die exzentrische Anomalie des zweiten Atoms v' als Funktion von v bestimmen. Dies geschieht durch graphisches Auflösen der Keplerschen Gleichung (6)

$\frac{e(6,0,0) \cdot e'(0,2,0)}{6!\,2!}\, \Sigma[6,2,0]$; der erste aber fällt weg, da $\Sigma[4,2,2] = 0$ ist.

3. In der Tabelle 1 muß man $e^2(4,4,2)$ gleich ± 3 und nicht ± 2 setzen (es sei bemerkt, daß das Minuszeichen nur bei ungeraden Werten von n_1, n_2, n_3 usw. auftritt). 4. Formel (29) entspricht dem Falle $\tau = 0$ und muß noch den Koeffizienten $a_0 = \frac{3}{2} ae$ enthalten.

in Verbindung mit der entsprechenden Gleichung $v' - \eta \sin v' = w_2 + \pi$. Dann erhalten wir statt (8)

$$\overline{r^n r'^{n'} \cos k\tau} = \frac{a^{n+n'}}{2\pi} \int_0^{2\pi} (1 - \eta \cos v)^{n+1} (1 - \eta \cos v')^{n'} \cos k(\Theta' - \Theta) dv. \quad (8\,b)$$

In folgender Tabelle sind die Resultate solcher Rechnungen für die in den Formeln (2) bis (5) vorkommenden Größen zusammengestellt.

	$w'_2 = w_2$	$w'_2 = w_2 + \pi$		$w'_2 = w_2$	$w'_2 = w_2 + \pi$
$\overline{r^2 r'^2 \cos 2\tau}$	$6{,}8\ a^4$	$1{,}32\ a^4$	$\overline{r^5 r'^5 \cos \tau}$		$-26{,}2\ a^{10}$
$\overline{r^4 r'^2 \cos 2\tau}$	$16{,}2\ a^6$	$3{,}1\ a^6$	$\overline{r^5 r'^5 \cos 5\tau}$		
$\overline{r^3 r'^3 \cos 3\tau}$		$-0{,}7\ a^6$	$\overline{r^6 r'^4 \cos 2\tau}$	$167\ a^{10}$	$15{,}2\ a^{10}$
$\overline{r^4 r'^4}$		$15{,}6\ a^8$	$\overline{r^6 r'^4 \cos 4\tau}$		$-18{,}4\ a^{10}$
$\overline{r^4 r'^4 \cos 2\tau}$	$53{,}0\ a^8$	$6{,}5\ a^8$	$\overline{r^7 r'^3 \cos 3\tau}$		$-4{,}0\ a^{10}$
$\overline{r^4 r'^4 \cos 4\tau}$		$-8{,}5\ a^8$	$\overline{r^8 r'^2 \cos 2\tau}$		$17{,}9\ a^{10}$
$\overline{r^6 r'^2 \cos 2\tau}$		$7{,}4\ a^8$			

Setzen wir diese Werte in die genannten Formeln ein, so erhalten wir für Nachbaratome im Diamantgitter, die nach § 4 der zitierten Arbeit durch entgegengesetzte Phasen gekennzeichnet sind ($w'_2 = w_2 + \pi$, $\lambda_1^2 = \lambda_2^2 = \lambda_3^2 = \frac{1}{3}$, $\Sigma[4,0,0] = -28$, $\Sigma[6,0,0] = 480$, $\Sigma[8,0,0] = 18480$, $\Sigma[10,0,0] = -2219000$),

$$H_4 = -12{,}3\,\varepsilon^2 a^4,\quad H_6 = -127\,\varepsilon^2 a^6,\quad H_8 = 6{,}8\,\varepsilon^2 a^8,\quad H_{10} = 9950\,\varepsilon^2 a^{10};$$

und für die nächstliegenden Atome ($w'_2 = w_2$, $\lambda_i^2 = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$, $\Sigma[4,0,0] = -10{,}5$, $\Sigma[6,0,0] \sim -440$, $\Sigma[8,0,0] = 35070$, $\Sigma[10,0,0] \sim -1000000$),

$$H_4 = -23{,}8\,\varepsilon^2 a^4,\quad H_6 = 176\,\varepsilon^2 a^6,\quad H_8 = 3880\,\varepsilon^2 a^6,\quad H_{10} = 3300\,\varepsilon^2 a^{10}.$$

Berücksichtigt man bei der Berechnung von H_4 nicht nur diese, sondern auch weiter entfernte Atome (nach Tabelle 2, l. c., wobei Atome mit gleichen oder entgegengesetzten Phasen einzeln zu betrachten sind), so ergibt sich folgender Ausdruck für die potentielle Energie eines aus N Atomen bestehenden Kristalls:

$$U = -N\frac{\varepsilon^2 a^4}{R^5} 32{,}7\left[1 + 6{,}82\left(\frac{a}{R}\right)^2 - 8{,}01\left(\frac{a}{R}\right)^4 - 610\left(\frac{a}{R}\right)^6\right]. \quad (9)$$

Wie zu erwarten war, ist dieser Ausdruck dem entsprechenden Ausdrucke (17) der vorigen Arbeit sehr ähnlich. Es sei bemerkt, daß die

richtige Formel in dem dort betrachteten Falle (kreisförmige Bahnen mit entgegengesetzten Phasen der Nachbaratome) lautet:

$$U = -N\,19{,}4\,\frac{\varepsilon^2 a^4}{R^5}\left[1 + 5{,}93\left(\frac{a}{R}\right)^2 - 4{,}25\left(\frac{a}{R}\right)^4 - 75{,}4\left(\frac{a}{R}\right)^6\right]. \quad (9\,a)$$

R bedeutet hier wie früher den Abstand zwischen den Nachbaratomen. Der normale Wert dieses Abstandes R_0 ergibt sich aus der Gleichgewichtsgleichung $\left(\frac{dU}{dR}\right)_0 = 0$, welche bei (8) die folgende Form annimmt $\left(x = \frac{R^2}{a^2}\right)$:

$$5x^3 + 47{,}7\,x^2 - 72\,x - 6710 = 0.$$

Durch numerische Auflösung dieser Gleichung erhalten wir $x = 8{,}92$ und folglich $\frac{R_0}{a} \sim 3$. Nehmen wir für R_0 den bekannten experimentellen Wert 1,53 Å an, so ergibt sich $a = 0{,}51$ Å, und ferner für die Energie $-U_0 = 0{,}33\,\frac{N\varepsilon^2}{R_0}$, also $-U_0 = 70$ kcal/Mol und für den Kompressibilitätsmodul $\varkappa = \frac{R_0^2}{9\,V_0}\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_0 = 5{,}7 \cdot 10^{12}$.

Dieser letzte Wert liegt dem experimentell gefundenen $\varkappa = 6{,}3 \cdot 10^{12}$ (Adams) sehr nahe. Dagegen ist die Sublimationsenergie des Diamanten (170 kcal/Mol) etwa zweimal größer als der oben berechnete Wert von $-U_0$. Was die große Halbachse der Elektronenbahnen betrifft, so würde sie bei ungestörter Keplerbewegung gleich 0,75 Å sein. Tatsächlich muß die Bewegung der äußeren Elektronen durch ihr Hineintauchen in die innere K-Schale und die damit verknüpfte Präzession sehr gestört werden, und zwar im Sinne einer beträchtlichen Kontraktion der Bahndimensionen. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß der richtige Wert von a etwas kleiner als 0,75 Å, also nicht sehr entfernt von dem oben berechneten (0,51 Å) ist.

Wegen der Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung als $\frac{H_{10}}{r^{11}}$ in der Entwicklung von U, würde eine völlige Übereinstimmung unserer Rechnungen mit der Erfahrung auch dann nicht zu erwarten sein, wenn das zugrunde gelegte Landésche Kohlenstoffatommodell vollkommen zutreffend wäre. Deshalb gestatten die obigen Resultate keine endgültige Entscheidung über die Richtigkeit dieses Modells. Man könnte sich z. B., nach Bohr, vorstellen, daß ein Paar der äußeren Elektronen

sich auf Ellipsenbahnen (2_1), das andere Paar auf Kreisbahnen (2_2) bewegt. Eine solche Verteilung würde aber, wie es scheint, nicht dem Diamanten, sondern dem Graphit entsprechen. Es sei bemerkt, daß nach der Bohrschen Auffassung die Elektronen nicht gleichzeitig, sondern nacheinander das Perihelium (oder Aphelium) passieren. In diesem Falle aber würden die Nachbaratome ineinandergreifen, weil die Summe ihrer Aphelradien größer als ihr gegenseitiger Abstand ist. (Vgl. § 4 der früheren Arbeit.)

§ 4. Wir wenden uns nun zur Betrachtung des Einflusses, den die Exzentrizität der Elektronenbahnen auf die Kohäsionskräfte bei den heteropolaren Verbindungen (vom Steinsalztypus) ausübt. Ohne Synchronismus wird die gegenseitige Energie zweier Ionen mit Würfelsymmetrie durch die Bornsche Gleichung $U = -\frac{A}{R} + \frac{B}{R^9}$ gegeben, wobei nach (21 a) l. c.

$$H_8 = \bar{Y}_{4,4} = \left(1 - \frac{3}{\gamma}\right)^2 \frac{\overline{e(4,0,0)} \cdot \overline{e'(4,0,0)}}{288} \Sigma[8,0,0]. \qquad (10)$$

Es sei bemerkt, daß dies Resultat unmittelbar aus den Formeln (2) bis (5) abgeleitet werden kann, indem man das Mittel für beliebige $\tau = \Theta' - \Theta$ nimmt. Dabei fallen alle Glieder, die mit $\cos k\tau$ ($k = 1, 2, 3, 4$) multipliziert sind, fort, und es bleibt also nur das erste Glied der Formel (4) bestehen, welche nun die folgende Gestalt annimmt:

$$H_8 = \frac{\varepsilon^2}{2596} \bar{r}^4 \cdot \overline{r'^4} \Sigma[8,0,0]. \qquad (10\,a)$$

In der Tat, setzt man in (10) $\gamma = 2$ (vgl. § 9), so wird sie im Falle von vier Elektronen, da $\overline{e(4,0,0)} = S\varepsilon\bar{\xi}_1^4 = 4\varepsilon\bar{\xi}_1^4 = \frac{2}{3}\varepsilon\bar{r}^4$, mit (10 a) identisch.

Fassen wir einen bestimmten Spezialfall, z. B. NaCl, ins Auge, so müssen wir in jedem Ion zwei Elektronengattungen unterscheiden, nämlich: $\overset{+}{\text{Na}}$, 4 Elektronen mit kreisförmigen Bahnen 2_2 und 4 Elektronen mit Ellipsenbahnen 2_1; $\overline{\text{Cl}}$, 4 Elektronen mit 3_1- und 4 Elektronen mit 3_2-Bahnen. Beachten wir, daß für 2_1-, 3_1- und 3_2-Bahnen

$$\eta = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad \frac{\sqrt{8}}{3}, \quad \frac{\sqrt{5}}{3}$$

und folglich. nach (8 a), $\overline{r^4} = 6{,}8\,a^4$; $6{,}94\,a^4$, $4{,}30\,a^4$ ist, so erhalten wir

$$\overline{\overline{e(4,0,0)}}\Big|_{\overset{+}{\mathrm{Na}}} = \frac{2}{3}\varepsilon a^4 (1 + 6{,}8) = 5{,}2\,\varepsilon a^4$$

und

$$\overline{\overline{e(4,0,0)}}\Big|_{\overline{\mathrm{Cl}}} = \frac{2}{3}\varepsilon a'^4 (6{,}94 + 4{,}30) \simeq 7{,}5\,\varepsilon a'^4.$$

Setzen wir diese Werte in (10) ein, so wird

$$H_8 = \frac{1}{4}\,\frac{5{,}2\,.\,7{,}5}{288}\,\varepsilon^2 a^4 a'^4 \Sigma\,[8,0,0].$$

Wir sehen also, daß die Exzentrizität der Elektronenbahnen den Koeffizienten H_8 etwa 50 mal gegenüber dem Fall der kreisförmigen Bahnen mit entsprechenden Radien (a und a') vergrößert. In dieser Weise ergibt sich für den Bornschen Koeffizienten B statt $N\,.\,93\,\varepsilon^2 a^8$ (l. c., S. 30) ein 48 mal größerer Wert, was einem Verhältnis

$$\frac{R_0}{\sqrt{a\,a'}} = 2{,}15\,\sqrt[8]{48} = 3{,}46$$

entspricht und folglich bei $R_0 = 2{,}81$ Å, $\sqrt{a\,a'} = 0{,}81$ Å ergibt. Obgleich die wirkliche Größe der $\overset{+}{\mathrm{Na}}$- und $\overline{\mathrm{Cl}}$-Ionen noch unbekannt ist, muß die Summe ihrer Apnelradien, die gleich $1{,}83\,a + 1{,}94\,a'$ ist, dennoch etwas kleiner als ihr Abstand R_0 sein. Daraus folgt, daß die Repulsionskraft, welche dem obigen Werte von H_8 entspricht, noch zu klein ist, um den wirklichen Aufbau von Steinsalz zu erklären. Die Berücksichtigung des Synchronismus zwischen den Ionen derselben Art kann diese Verhältnisse nur unwesentlich abändern. Daher müssen wir den Grund für die Unvollkommenheit unserer Theorie in einer ganz anderen Richtung suchen.

§ 5. Dieser Grund scheint mir in der Berücksichtigung der gegenseitigen Polarisation der Ionen zu liegen. Diese Polarisation kann formal durch die entsprechende Änderung der normalen elektrischen Momente des betrachteten Systems — Ion, Atom oder Molekül — charakterisiert werden. Im einfachsten Falle eines zeitlich konstanten homogenen äußeren Feldes mit den Komponenten $E_i = -\dfrac{\partial \varphi}{\partial x_i}$ $(i = 1, 2, 3)$ erhalten wir die gewöhnliche Polarisation „erster Ordnung", welche durch die Formeln

$$\left.\begin{aligned} \Delta\overline{e(1,0,0)} &= -\alpha^{(1)}\frac{\partial \varphi}{\partial x_1}, \quad \Delta\overline{e(0,1,0)} = -\alpha^{(1)}\frac{\partial \varphi}{\partial x_2}, \\ \Delta\overline{e(0,0,1)} &= -\alpha^{(1)}\frac{\partial \varphi}{\partial x_3} \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

bestimmt wird. Dabei bedeuten $\overline{\Delta e(1,0,0)}$ usw. den vom äußeren Felde herrührenden Zuwachs der mittleren elektrischen Momente erster Ordnung; $\alpha^{(1)}$ ist ein Proportionalitätsfaktor, den wir als „Polarisationskoeffizient erster Ordnung" bezeichnen werden. Die obigen Formeln entsprechen einem elektrisch-isotropen System und bilden einen Spezialfall der allgemeinen linearen Relation

$$\overline{\Delta e(1,0,0)} = -\sum_{k=1}^{3} \alpha^{(1)}_{1,k} \frac{\partial \varphi}{\partial x_k}, \quad \overline{\Delta e(0,1,0)} = -\sum_{1}^{3} \alpha^{(1)}_{2,k} \frac{\partial \varphi}{\partial x_k},$$

$$\overline{\Delta e(0,0,1)} = -\sum_{1}^{3} \alpha^{(1)}_{3,k} \frac{\partial \varphi}{\partial x_k},$$

wo $\alpha^{(1)}_{i,k}$ die Komponenten des Polarisationstensors erster Ordnung bedeuten.

Im Falle eines zeitlich konstanten aber räumlich inhomogenen äußeren Feldes müssen die elektrischen Momente zweiter und höherer Ordnung auch eine Veränderung erleiden. Wir werden vorläufig für diese Veränderung den folgenden einfachen Ansatz machen:

$$\overline{\Delta e(n_1, n_2, n_3)} = -\alpha^{(n)} \frac{\partial^n \varphi}{\partial x_1^{n_1} \partial x_2^{n_2} \partial x_3^{n_3}} \quad (n = n_1 + n_2 + n_3), \qquad (11\,a)$$

wobei die Ableitungen von φ im Zentrum des betrachteten Systems zu nehmen sind.

Die Polarisation höherer Ordnung kann bei Atomen oder Ionen nur durch äußerst inhomogene Felder bedingt werden, die von den sie umgebenden Atomen oder Ionen herrühren. Bei symmetrisch aufgebauten Kristallen fallen die Polarisationen erster und zweiter Ordnung weg (da die entsprechenden Ableitungen des Potentials im Zentrum jedes Atoms verschwinden), und es bleibt nur die Polarisation dritter und höherer Ordnung übrig. — Man muß aber beachten, daß in diesem Falle das äußere Feld nicht mehr als zeitlich konstant betrachtet werden kann, und daß für rasch veränderliche Felder die statische Beziehung (11 a) aufhören muß. Bezeichnet man den zeitlichen Mittelwert von φ mit $\bar{\varphi}$, so kann man offenbar (11 a) durch

$$\overline{\Delta e(n_1, n_2, n_3)} = -\alpha^{(n)} \frac{\partial^n \bar{\varphi}}{\partial x_1^{n_1} \partial x_2^{n_2} \partial x_3^{n_3}}$$

ersetzen. Was nun den zeitlich veränderlichen Anteil von $\Delta e(n_1, n_2, n_3)$ anbetrifft, so kann man im allgemeinen keine einfache Beziehung zwischen $\Delta e(n_1, n_2, n_3) - \overline{\Delta e(n_1, n_2, n_3)} = \Delta \tilde{e}(n_1, n_2, n_3)$ und $\varphi - \bar{\varphi} = \tilde{\varphi}$ aufstellen. In dem einfachsten Falle rein harmonischer Schwingungen, also

für $\tilde{\varphi} = C \sin \omega t$, erhält man z. B. für die erzwungenen Schwingungen der elektrischen Momente erster Ordnung

$$\Delta \tilde{e}(1,0,0) = -\frac{\alpha^{(1)}}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_1^2}} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial x_1} \text{ usw.,}$$

wo $\frac{\omega_1}{2\pi}$ die Frequenz der freien Dipolschwingungen des betrachteten Systems bedeutet[1]). Analoge Formeln erhält man auch für die erzwungenen Schwingungen der elektrischen Momente höherer Ordnung, so daß die allgemeine Form der Beziehung (11 a) hier beibehalten, aber der statische Polarisationskoeffizient $\alpha^{(n)}$ durch den „harmonischen"

$$\alpha_\omega^{(n)} = \frac{\alpha^{(n)}}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_n^2}} \tag{11 b}$$

ersetzt wird.

Die potentielle Energie, die einem konstanten Moment $e(n_1, n_2, n_3)$ entspricht, ist nach Formel (5 b) der früheren Arbeit gleich

$$\frac{e(n_1, n_2, n_3)}{n_1!\, n_2!\, n_3!} \cdot \frac{\partial^n \varphi}{\partial x_1^{n_1} \partial x_2^{n_2} \partial x_3^{n_3}}.$$

In dem hier betrachteten Falle einer linearen Polarisation müssen wir dazu noch die entsprechende zusätzliche Energie addieren

$$\Delta U(n_1, n_2, n_3) = \frac{1}{2} \frac{\Delta e(n_1, n_2, n_3)}{n_1!\, n_2!\, n_3!} \frac{\partial^n \varphi}{\partial x_1^{n_1} \partial x_2^{n_2} \partial x_3^{n_3}}, \tag{12}$$

deren Mittelwert bei einem zeitlich konstanten äußeren Felde, nach (11 a),

$$\overline{\Delta U(n_1, n_2, n_3)} = -\frac{\alpha^{(n)}}{2} \left(\frac{\partial^n \varphi}{\partial x_1^{n_1} \partial x_2^{n_2} \partial x_3^{n_3}} \right)^2 \tag{12 a}$$

beträgt. Da die statische Polarisation sich stets im Sinne einer Energieabnahme vollzieht, müssen die Polarisationskoeffizienten $\alpha^{(n)}$ sämtlich

---

[1]) Die freien Schwingungen eines quasi-elastischen Dipols sind durch die Gleichung $\frac{d^2 p}{dt^2} + \omega_1^2 p = 0$ bestimmt. Daraus folgt für erzwungene Schwingungen die Gleichung $\frac{d^2 p}{dt^2} + \omega_1^2 p = \omega_1^2 \alpha^{(1)} E$ (weil bei $\frac{d^2 p}{dt^2} = 0$, $p = \alpha^{(1)} E$ ist). Setzt man $E = E_0 \sin \omega t$, so wird $\frac{d^2 p}{dt^2} = -\omega^2 p$ und folglich $p = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2} \alpha^{(1)} E$.

positiv sein. Im Falle eines rasch wechselnden Feldes wird der Mittelwert von (12) gleich

$$\overline{\Delta U(n_1, n_2, n_3)} = -\frac{\alpha^{(n)}}{2}\left(\frac{\partial^n \bar{\varphi}}{\partial x_1^{n_1}\partial x_2^{n_2}\partial x_3^{n_3})}\right)^2 + \frac{1}{2}\,\overline{\frac{\Delta \tilde{e}(n_1, n_2, n_3)}{n_1!\, n_2!\, n_3!}\,\frac{\partial^n(\tilde{\varphi})}{\partial x_1^{n_1}\partial x_2^{n_2}\partial x_3^{n_3}}}. \quad (12\,b)$$

Man kann nun leicht zeigen, daß bei sehr raschen Schwankungen des äußeren Feldes das zweite Glied der rechten Seite immer positiv bleiben muß. Zerlegt man nämlich diese Schwankungen in harmonische Schwingungen nach der Formel $\tilde{\varphi} = \Sigma C_k \sin(\omega_k t + \gamma_k)$, so ergibt sich nach (11 b)

$$\Delta\tilde{e}(n_1, n_2, n_3) = -\sum_k \frac{\alpha^{(n)}}{1 - \frac{\omega_k^2}{\omega_n^2}}\,\frac{\partial^n C_k}{\partial x_1^{n_1}\partial x_2^{n_2}\partial x_3^{n_3}}\sin(\omega_k t + \gamma_k)$$

und folglich

$$\overline{\Delta U(n_1, n_2, n_3)} = -\frac{\alpha^{(n)}}{2}\left(\frac{\partial^n \bar{\varphi}}{\partial x_1^{n_1}\partial x_2^{n_2}\partial x_3^{n_3}}\right)^2 + \frac{\alpha^{(n)}}{4}\sum_k \frac{\omega_n^2}{\omega_k^2 - \omega_n^2}\left(\frac{\partial^n C_k}{\partial x_1^{n_1}\partial x_2^{n_2}\partial x_3^{n_3}}\right)^2. \quad (12\,c)$$

Wenn nun die größten Werte der Amplituden C_k sehr hohen Frequenzen $\omega_k > \omega_n$ entsprechen, so muß das zweite Glied von (12 c) positiv ausfallen und kann das erstere auch dann überwiegen, wenn $\bar{\varphi}$ von Null verschieden ist.

Beim Zusammenwirken von Atomen oder Ionen handelt es sich um elektrische Felder, die räumlich wie zeitlich äußerst unhomogen sind. Die von diesen Feldern bedingte gegenseitige Polarisation muß also mit einer nicht unwesentlichen Energie verbunden sein. Entwickelt man φ in eine Reihe $\varphi = \varphi^{(0)} + \varphi^{(1)} + \varphi^{(2)} + \cdots$ wo

$$\varphi^{(n)} = \sum(-1)^n \frac{e(n_1, n_2, n_3)}{n_1!\, n_2!\, n_3!}\,\frac{\partial^n \frac{1}{r}}{\partial x_1^{n_1}\partial x_2^{n_2}\partial x_3^{n_3}} = \frac{(-1)^n}{r^{n+1}}\sum \frac{e(n_1, n_2, n_3)}{n_1!\, n_2!\, n_3!}\,[n_1, n_2, n_3]$$

ist (l. c., § 1; der Faktor $(-1)^n$ rührt von der Vertauschung von x_i und x_i' her), so bekommt man für $\varphi^{(0)} \neq 0$ — also im Falle von Ionen — eine negative Polarisationsenergie, die einer verhältnismäßig kleinen Potenz von $\frac{1}{r}$ entspricht (denn es ist $\tilde{\varphi}^{(0)} = 0$), während die höheren Terme der angeführten Reihenentwicklung — besonders solche, deren Mittelwert

$\overline{\varphi^{(n)}}$ gleich Null ist — eine positive Polarisationsenergie bedingen. Wir sehen also, daß die Polarisationsenergie auch bei einer sehr symmetrischen Anordnung der Atome oder Ionen eine sehr bedeutende Rolle für die zwischen ihnen herrschenden Anziehungs- und besonders Abstoßungskräfte spielen kann[1]).

Wie aus dem guten Erfolge der klassischen Dispersionstheorie hervorgeht, kann man die Atome als quasielastische Oszillatoren behandeln, indem man ihre Eigenfrequenz $\frac{\omega_1}{2\pi}$ gleich der Quantenfrequenz ν setzt, die einem Übergange von einem erregten Zustande zum Normalzustand entspricht. — Es ist nun zu beachten, daß diese Frequenz ν bei der ersten Serienlinie zwischen den Umlaufsfrequenzen im Anfangs- und Endzustande liegt, also sicher kleiner ist als die Umlaufsfrequenz $\frac{\omega}{2\pi}$ der Elektronen in unerregten Atomen, d. h. die Hauptfrequenz in der harmonischen Entwicklung ihres elektrischen Feldes im Außenraum.

Beim Zusammenwirken von Atomen derselben Art, muß also ihre „Eigenfrequenz" $\frac{\omega_1}{2\pi} = \nu$ immer kleiner, als die Frequenz der harmonischen Komponenten des sie polarisierenden „äußeren" Feldes bleiben. Daraus folgt, daß der zeitlich veränderliche Anteil dieser Felder eine beständig negative gegenseitige Polarisation hervorrufen muß. Diese negative dynamische Polarisation kann man vielleicht als die wichtigste Ursache der Abstoßungskräfte zwischen gleichen Atomen betrachten.

Es sei bemerkt, daß beim Durchgang von Lichtwellen durch materielle Körper der Fall $\omega < \omega_1$ (positive Polarisation erster Ordnung) der normalen Dispersion, der entgegengesetzte Fall $\omega > \omega_1$ der anomalen Dispersion (in der Nähe der Absorptionslinie) entspricht.

Ähnliche Verhältnisse erhält man beim Zusammenwirken verschiedener Atome. Es sei z. B. A ein Atom mit sehr großen Umlaufs- und Absorptionsfrequenzen $\frac{\omega}{2\pi}$ und ν, während A' ein Atom mit viel kleineren Frequenzen $\frac{\omega'}{2\pi}$ und ν' bedeutet. Dann muß A in A' eine negative Polarisation bedingen (da $\frac{\omega}{2\pi} > \nu'$ ist), selbst aber von A' eine

[1]) Vgl. Born und Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924, und besonders P. Debye, Phys. ZS. **22**, 302, 1921. Die dynamische Auffassung der Abstoßungskräfte war zuerst von Debye vorgeschlagen.

positive Polarisation erleiden. Die resultierende Polarisationskraft zwischen A und A' setzt sich aus der Abstoßungskraft, welche der negativen Polarisation von A' entspricht und der Anziehungskraft, die von der positiven Polarisation von A herrührt, zusammen. Es ist nun aber ganz klar, daß A in einem zeitlich konstanten Felde einen viel kleineren statischen Polarisationskoeffizienten besitzen muß als A' (in erster Annäherung kann man einfach $\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\nu'^2}{\nu^2}$ setzen). Daher muß die negative Polarisation, welche in A' durch A bedingt wird, im allgemeinen viel stärker als die positive Polarisation von A' durch A ausfallen.

Wir sehen also, daß die Abstoßungskraft zwischen Atomen verschiedener Art auch dynamisch durch die der anomalen Dispersion entsprechende negative Polarisation erklärt werden kann.

Eine ausführliche Behandlung dieser Frage muß aber einer späteren Mitteilung vorbehalten werden.

Zum Schluß möchte ich meinen Mitarbeitern, Herrn W. Fock für wertvolle Ratschläge und Hilfe, den Herren stud. W. Petrow und B. Finkelstein für das numerische Rechnen, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Leningrad, Physik.-Technisches Röntgeninstitut, Sept. 1924.

Bemerkung zu einem Einwand gegen die spezielle Relativitätstheorie.

Von **Hans Thirring** in Wien.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 18. Oktober 1924.)

Entgegen einer von mehreren Autoren vertretenen Ansicht wird gezeigt, daß nach der speziellen Relativitätstheorie die Umlaufsbewegung der Doppelsterne zu keinem Aberrationseffekt Anlaß gibt.

Von mehreren Autoren wurde in der letzten Zeit die Behauptung aufgestellt, daß die spezielle Relativitätstheorie zu einer Konsequenz führe, die mit den astronomischen Tatsachen in Widerspruch stünde [1]). Ich zitiere das von Herrn Lenard angegebene und nachher von Herrn Tomaschek [2]) näher ausgeführte Beispiel:

„D_1 und D_2 seien zwei Doppelsternkomponenten (Fig. 1), deren Bahnebene nahe der Gesichtslinie der Erde E liegen möge. Würde der Aberrationswinkel von der relativen Geschwindigkeit zur Erde abhängen, so müßten sehr merkliche Aberrationsverschiebungen infolge der wechselnden Relativbewegungen zur Erde vorkommen. Es müßten z. B. unter Umständen sehr bedeutende scheinbare Winkeltrennungen der beiden Komponenten auftreten, und zwar gerade dann, wenn das Fehlen von Spektrallinienverschiebungen das Gegenteil erwarten läßt, nämlich, wenn E, D_1 und D_2 sich annähernd in einer geraden Linie befinden. Von einem Auftreten derartiger Verschiebungen ist aber nichts bekannt. Die Bewegung der Lichtquelle hat also keinen Einfluß auf die Aberrationserscheinungen."

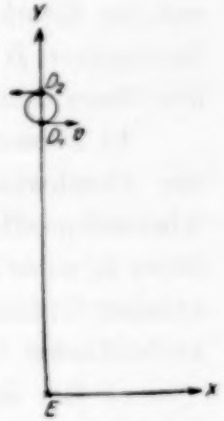


Fig. 1.

Zu diesen Ausführungen von Herrn Tomaschek bemerkt nun Herr La Rosa [3]) folgendes:

„Recht einsichtsvoll sind dagegen die Betrachtungen, die der Verfasser über die ernsthaften Schwierigkeiten anstellt, in die die Relativitätstheorie gerät, wenn sie versucht, von der Aberrationserscheinung, wie wir sie kennen, Rechenschaft zu geben. Es ist in der Tat unzweifelhaft, daß bei der Annahme, die Bewegung der Lichtquelle könne — wie die-

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **73**, 89, 1924; R. Tomaschek, ebenda **74**, 136, 1924; M. La Rosa, ebenda **75**, 195, 1924.

[2]) l. c., S. 138.

[3]) l. c., S. 197.

jenige des Beobachters — zu einem Aberrationseffekt führen, die Doppelsterne uns einen solchen kundtun müßten, und zwar, wie Prof. Lenard bemerkt hat, einen recht ansehnlichen. Andererseits ist es ebenfalls unzweifelhaft, daß uns die astronomischen Beobachtungen niemals die Spur eines solchen, von der Bewegung der Lichtquelle abhängigen Aberrationseffektes haben erkennen lassen. Es ist also unzweifelhaft, daß die Möglichkeit, den Sternen die Bewegung der Erde zuzuschreiben, wie sie durch die Relativitätstheorie behauptet wird, mit den Tatsachen in Widerspruch steht."

Es ist nun leicht einzusehen, daß es sich hier nicht um „ernsthafte Schwierigkeiten" handelt, in die die Relativitätstheorie gerät, sondern vielmehr um eine mißverständliche Interpretation dieser Theorie. Um dies zu zeigen, betrachten wir die Doppelsternkomponente D_1 in der in Fig. 1 gezeichneten Bewegungsphase, für die $\dot{x} = v$, $\dot{y} = \dot{z} = 0$ ist. Die Überlegung Herrn Tomascheks reproduzieren wir dann der Deutlichkeit halber in folgenden Schritten:

a) Wir wählen ein Bezugssystem K', das sich relativ zur Erde E mit der Geschwindigkeit $\dot{x} = v$ bewegt. Ein in K' ruhender fingierter Beobachter B besitzt keine Relativbewegung gegenüber D_1 und sieht den Stern daher unverschoben.

b) E bewegt sich gegenüber dem in K' ruhenden Beobachter B mit der Geschwindigkeit $\dot{x} = -v$. Diese Bewegung muß zu einem Aberrationseffekt Anlaß geben, derart, daß der irdische Beobachter den Stern in einer Position sehen muß, die (bei Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung) um den Winkel $\varphi = \operatorname{arctg} v/c$ gegenüber der von B beobachteten Stellung verschoben ist.

c) Bei der anderen Komponente des Doppelsternes tritt derselbe Effekt mit umgekehrtem Vorzeichen von v ein. Es müßte also zu einer scheinbaren Winkeltrennung im Betrage von $2 \operatorname{arctg} v/c$ kommen, wobei v die lineare Geschwindigkeit der Doppelsternkomponente bedeutet. Da diese in manchen Fällen sehr groß ist, müßte die Winkeltrennung, wie die Herren Lenard und Tomaschek hervorheben, sehr bedeutende Beträge annehmen.

In dieser Gedankenfolge ist nun b) richtig, hingegen a) falsch, wenn der Ausdruck „unverschoben" bedeuten soll, daß die Visionsrichtung $B D_1$ einen rechten Winkel mit der X-Achse einschließt, und damit wird auch c) hinfällig. Denn in jenem Augenblicke, als der Lichtstrahl ausgesendet wurde, der unseren fingierten Beobachter B in E erreicht, befand sich dieser gar nicht in E, sondern im Punkte $x = -v\tau$.

wobei τ die Latenszeit bedeutet. Bezeichnen wir daher den Winkel zwischen der X-Achse und der Visionsrichtung $B D_1$ in K' mit α, so gilt:

$$\operatorname{tg}(90^0 - \alpha) = v/c.$$

Die Aberration nach b) kompensiert dann diese Verschiebung gerade so, daß die Visionsrichtung des irdischen Beobachters senkrecht zur X-Richtung liegt, in Übereinstimmung mit der Erfahrung und dem Ergebnis der klassischen Theorie. — Genau dasselbe gilt auch für jede andere Phase der Bewegung des Doppelsternes, wie man leicht einsieht, wenn man die hier angegebene Betrachtung auf die jeweilige X-Komponente der Geschwindigkeit anwendet.

Aus der Relativitätstheorie folgt also nicht, daß der periodische Teil der Eigenbewegung von Doppelsternen zu einem Aberrationseffekt Anlaß gibt. Die gegenteilige Behauptung ist auf Nichtberücksichtigung der Latenszeit zurückzuführen.

Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion [1]).

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1924.)

Wie die Beobachtungen zeigen, folgt die Intensität des diffus reflektierten Lichtes nicht immer dem Kosinusgesetze. In dieser Arbeit werden einige Ergänzungen zu dem Kosinusgesetze gegeben, nach welchen man eine nähere Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment erhält.

Bis jetzt wird häufig angenommen, daß die Reflexion des Lichtes von einer genügend matten Oberfläche dem Kosinusgesetze folgt [2]), nach welchem die Intensität des in gegebener Richtung reflektierten Lichtes J_r dem Kosinus des Reflexionswinkels r proportionell ist:

$$J_r = J_{r=0} \cos r, \tag{1}$$

wobei $J_{r=0}$ die Intensität des in normaler Richtung von der Oberfläche zerstreuten Lichtes bedeutet. Diese Abhängigkeit läßt sich noch in anderer Form ausdrücken:

$$\frac{J_r}{J_{r=0} \cos r} = \varepsilon. \tag{2}$$

wobei ε eine Konstante bedeutet, die gleich 1 ist.

Indessen haben die Untersuchungen, die von mir und von G. P. Woronkoff ausgeführt waren [3]), gezeigt, daß die Größe von E nicht konstant ist, sondern beim Anwachsen des Winkels r steigt, was man besonders bei großen Einfallswinkeln merken kann.

Diese durch Beobachtungen festgestellten Abweichungen von dem Kosinusgesetze finden auch eine elementare theoretische Erklärung.

Das Licht, welches von einer matten Oberfläche diffus reflektiert wird, kann man in zwei Komponenten zerlegen:

$$J_r = J'_r + J''_r. \tag{3}$$

Die erste dieser Komponenten, J'_r, ist das direkt von der Oberfläche reflektierte Licht, dessen Reflexion durch die Differenz der Brechungsexponenten bedingt wird. Die zweite Komponente, J''_r, ist aber das Licht, welches aus dem Innern des Körpers zerstreut wird, wenn dieser Körper optisch genügend inhomogen ist.

---

[1]) Mitgeteilt mit Änderungen auf der IV. Konferenz der russischen Physiker.

[2]) Seeliger, Sitzungsber. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. bayer. Akad. d. Wiss. **2**, 201, 1888. H. Wright, Phil. Mag. **49**, 199, 1900; Ann. d. Phys. **1**, 17, 1900.

[3]) G. P. Woronkoff und G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **20**, 358, 1924.

Man kann leicht die Abhängigkeit dieser beiden Komponenten von dem Reflexionswinkel finden.

Eine matte Oberfläche, die das Licht in verschiedenen Richtungen reflektiert, kann man in eine große Zahl elementarer Spiegel zerlegen, welche in sehr verschiedenen Richtungen gelagert sind.

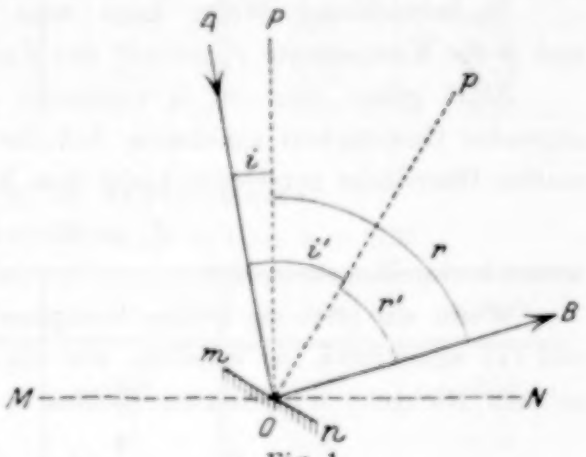


Fig. 1.
M N Schnitt durch die Oberfläche.
m n Schnitt durch einen elementaren Spiegel.
A O Einfallsrichtung des Lichtes.
O B Reflexionsrichtung des Lichtes.
P O Normale zur Oberfläche. *p O* Normale zum Element.

Wenn man annimmt, daß diese Elemente so verteilt sind, daß die Möglichkeit der Reflexion in gegebener Richtung für alle Richtungen gleich ist, so wird die Intensität des reflektierten Lichtes (J_r') nur durch das Reflexionsvermögen der Elemente bedingt. Aber das Reflexionsvermögen der elementaren Spiegel ist eine Funktion des Einfallswinkels des Lichtes auf die entsprechenden Elemente (i') und des Brechungsexponenten n[1]):

$$J_r' = a\,\frac{1}{2}\left[\frac{\sin^2(i'-d)}{\sin^2(i'+d)} + \frac{\operatorname{tg}^2(i'-d)}{\operatorname{tg}^2(i'+d)}\right] = a\,\frac{1}{2}\,F(i', d), \qquad (4)$$

wobei d der Brechungswinkel und a eine Konstante bedeuten, die von der Zahl der entsprechenden Elemente und von der Intensität des einfallendes Lichtes abhängig ist.

Wenn man in erster Annäherung auf das Licht, das mehrmalige Reflexion erleidet, verzichtet, so kann man leicht i' bestimmen. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, ist

$$i' = r', \quad i' + r' = i + r$$

(r' ist der Reflexionswinkel der entsprechenden Elemente und i der Einfallswinkel des Lichtes).

Daraus folgt:

$$2\,i' = i + r,$$

$$i' = \frac{i+r}{2}. \qquad (5)$$

[1]) Fresnel, Oeuvres, Tome I; das einfallende Licht wird unpolarisiert angenommen.

Nachdem man i' bestimmt hat, kann man auch d bestimmen, und zwar nach der Gleichung:

$$d = \arcsin \frac{\sin i'}{n}. \tag{6}$$

In betrachteter Weise kann man für beliebige Werte von i, r und n die Komponente J_r' mittels der Formeln (4), (5) und (6) ermitteln.

Jetzt gehen wir zur Komponente J_r'' über. Man kann mit genügender Genauigkeit annehmen, daß das vom Innern eines Körpers mit matter Oberfläche zerstreute Licht dem Kosinusgesetze folgt:

$$J_r'' = b \cos r, \tag{7}$$

wobei b eine Konstante ist.

Wenn wir jetzt die beiden Komponenten nach den Formeln (3), (4) und (7) summieren, so erhalten wir die gesuchte Intensität des in gegebener Richtung reflektierten Lichtes J_r:

$$J_r = a \frac{1}{2} F(i', d) + b \cos r. \tag{8}$$

In den folgenden Tabellen sind die berechneten und die beobachteten[1]) Werte von J_r für einige Fälle der diffusen Reflexion des Lichtes angeführt, wobei i überall gleich 80^0 genommen ist[2]), denn bei

Tabelle 1. (Fig. 2, I.) Weißes Alexandritpapier.
$i = 80^0$, $n = 1{,}56$, $\lambda = 550\ m\mu$, $a = 3{,}2$, $b = 0{,}48$.

r	J_r ber.	J_r beob.	r	J_r ber.	J_r beob.
-60^0	0,38	0,39	20^0	0,66	0,66
-50	0,45	0,42	40	0,69	0,71
-40	0,51	0,49	60	0,86	0,89
-20	0,58	0,55	70	1,03	1,04
0	0,62	0,62	80	1,42	1,28

Tabelle 2. (Fig. 2, II.) Alexandritpapier mit Rhodamin gefärbt.
$i = 80^0$, $n = 1{,}56$, $\lambda = 650\ m\mu$, $a = 2{,}4$, $b = 0{,}24$.

r	J_r ber.	J_r beob.	r	J_r ber.	J_r beob.
-60^0	0,23	0,24	40^0	0,45	0,45
-40	0,29	0,29	60	0,58	0,60
-20	0,33	0,31	70	0,70	0,70
0	0,35	0,35	80	1,01	1,03
20	0,39	0,37			

[1]) G. P. Woronkoff und G. I. Pokrowski, l. c.

[2]) Die positive Richtung für i wird entgegengesetzt der positiven Richtung für r angenommen.

Tabelle 3. (Fig. 2, III.) Alexandritpapier mit Rhodamin gefärbt.

$i = 80^0$, $n = 1{,}56$, $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$, $a = 1{,}92$, $b = -0{,}061$.

r	J_r ber.	J_r beob.	r	J_r ber.	J_r beob.
-20^0	0,035	0,03	50^0	0,21	0,22
0	0,033	0,03	60	0,32	0,33
20	0,068	0,06	70	0,52	0,53
40	0,147	0,14	80	0,76	0,75

Tabelle 4. (Fig. 3.) Magnesia usta.

$i = 80^0$, $n = 1{,}74$, $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$, $a = 0{,}94$, $b = 0{,}53$.

r	J_r ber.	J_r beob.	r	J_r ber.	J_r beob.
-60^0	0,34	**0,72**	60^0	0,48	0,52
-40	0,48	**0,67**	70	0,51	0,53
-20	0,57	**0,63**	80	0,66	0,66
0	0,60	0,60	85	0,88	**1,40**
-40	0,52	0,53			

Tabelle 5. (Fig. 4.) Ruß.

$i = 80^0$, $n = 1{,}20$, $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$, $a = 0{,}48$, $b = 0{,}0082$.

r	J_r ber.	J_r beob.	r	J_r ber.	J_r beob.
-60^0	0,008	**0,017**	60^0	0,044	0,040
-40	0,010	**0,014**	70	0,071	0,070
-20	0,011	**0,014**	75	0,095	**0,107**
0	0,011	0,011	80	0,133	**0,60**
40	0,020	0,019	85	0,218	**3,0**

so schrägem Einfall des Lichtes sind alle Veränderungen von J_r besonders charakteristisch.

Das Licht von der Wellenlänge $550\,\mathrm{m}\mu$ wird stark von Rhodamin absorbiert; deshalb kann man annehmen, daß ein Teil des von den Elementarspiegeln absorbierten Lichtes von nebenliegenden Elementen teilweise verschluckt wird, und zwar so, daß J_r um eine bestimmte Zahl verkleinert wird; diese Zahl kann man durch $-b$ ausdrücken, was die negative Bedeutung von b im betrachteten Falle erklärt.

Wie aus den angeführten Zahlen ersichtlich ist, sind für alle Fälle der Reflexion des Lichtes am Papier die berechneten und die beobachteten Zahlen in genügender Übereinstimmung, denn der mögliche Beobachtungsfehler ist nicht kleiner als 5 bis 8 Proz.

Bei Ruß aber wie auch bei Magnesia usta sind bedeutende Abweichungen bei großen r und in der Nähe der Einfallsrichtung des Lichtes zu bemerken [1]).

Diese beiden Körper weisen eine sehr feine Struktur auf. Deshalb muß leicht bei größeren r der sogenannte „Spiegelglanz" eintreten.

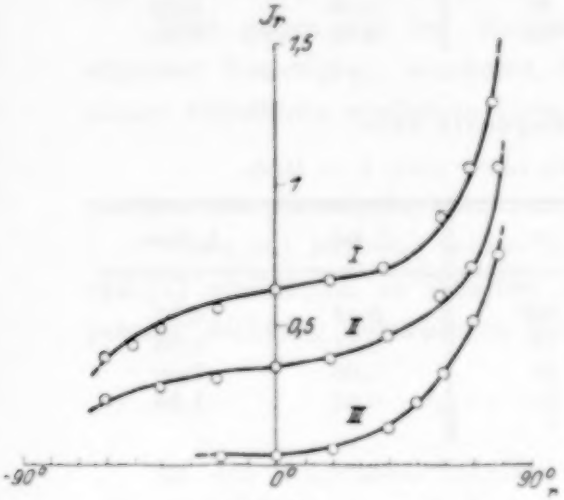


Fig. 2.

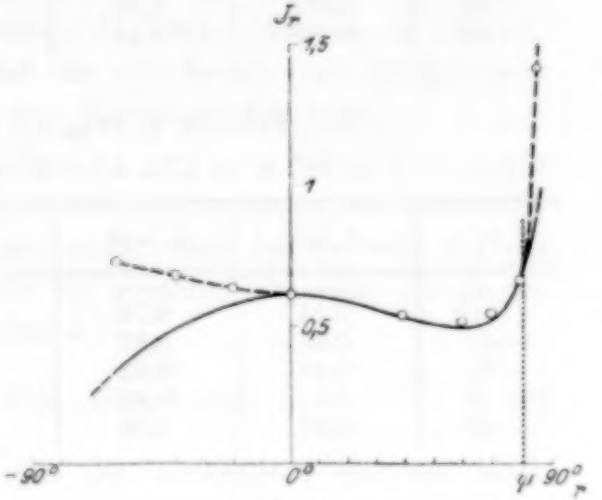


Fig. 3.

——— berechnet — — — — beobachtet.

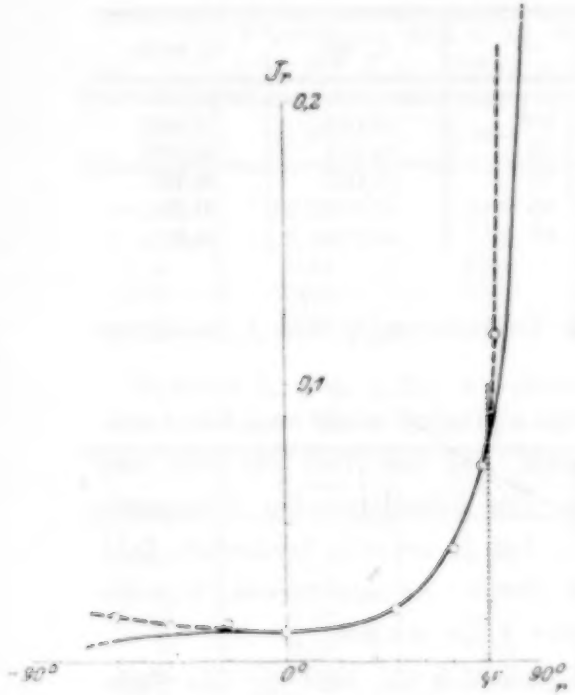


Fig. 4.

——— berechnet — — — — beobachtet.

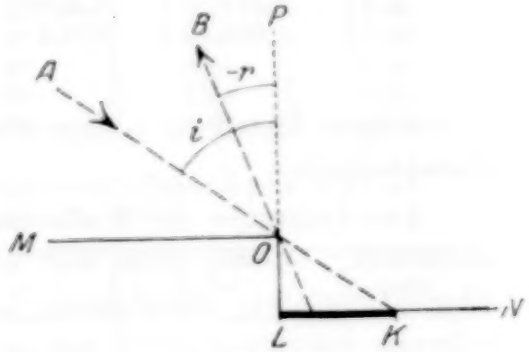


Fig. 5.

$MOLKN$ Schnitt durch die Oberfläche.
AO Einfallsrichtung des Lichtes.
OB Reflexionsrichtung des Lichtes.
PO Normale zur Oberfläche.
LK Beschattete Stelle.

[1]) Wenn r negativ ist.

welcher den Wert von J_r stark vergrößern kann, was wir auch wirklich aus den beobachteten Zahlen ersehen.

Wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, können folgende Werte für die mittlere Elementengröße h angenommen werden:

	h
Ruß	0,6 μ
Magnesia usta	2,0 μ

Die regelmäßige Reflexion von einer matten Oberfläche kann aber nur dann eintreten, wenn

$$\frac{1}{2}\lambda > h\cos\frac{i+\psi}{2},$$

wo λ die entsprechende Wellenlänge bedeutet. Man kann also einen solchen Wert ψ für r finden, daß

$$\frac{1}{2}\lambda = h\cos\frac{i+\varphi}{2}.$$

Wenn jetzt r größer als ψ ist, so kann die regelmäßige Reflexion eintreten. Also ψ ist der Grenzwert für r, nach welchem, beim Anwachsen von r, J_r durch den Spiegelglanz vergrößert werden kann. In den betrachteten Fällen hat ψ folgende Werte:

	ψ
Ruß	72^0
Magnesia usta	81^0

was in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Zahlen steht (Fig. 3 und 4).

Außerdem muß man annehmen, daß bei Ruß wegen der großen Absorption und bei Magnesia usta wegen der großen Zerstreuungsfähigkeit die Schattenwirkung verschiedener Unebenheiten der Oberfläche bedeutend sein kann, besonders bei großen Einfallswinkeln. Wie man aus Fig. 5 sieht, kann im einfachsten Falle eine Unebenheit der Oberfläche einige Elemente beschatten, und zwar so, daß die Zahl dieser Elemente dem Tangens des Einfallswinkels proportional ist.

Deshalb wird die Intensität des reflektierten Lichtes für die positiven Werte von r auf eine konstante Größe geschwächt. Für die negativen Werte von r wird aber die Zahl der beschatteten Elemente, welche das Licht in gegebener Richtung nicht reflektieren, sich auf einen Wert verkleinern, der dem $-\operatorname{tg} r$ proportional ist. Demnach wird sich J_r auf $-c\operatorname{tg} r F(i', d)$ vergrößern, wo c eine Konstante bedeutet. Nach einer solchen Korrektion der in den Tabellen 4 und 5 vorgeführten Werte von J_r erhalten wir eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Ruß.
$c = 0{,}6$.

r	J_r ber.	J_r beob.
-20^0	0,013	0,014
-40	0,014	0,014
-60	0,017	0,017

Magnesia usta.
$c = 2{,}7$.

r	J_r ber.	J_r beob.
-20^0	0,64	0,63
-40	0,66	0,67
-60	0,70	0,72

Zusammenfassung.

1. Das Licht, welches von einer matten Oberfläche diffus reflektiert wird, besteht aus zwei Teilen: aus dem Lichte, das direkt von der Oberfläche reflektiert wird und aus dem vom Innern das Körpers zerstreuten Lichte.

2. Das von der Oberfläche reflektierte Licht kann man für verschiedene Reflexionswinkel mittels der Fresnelschen Formeln bestimmen. Das vom Innern des Körpers zerstreute Licht läßt sich nach dem Kosinusgesetze berechnen.

3. Durch Summieren dieser beiden Teile erhält man die Intensität des in gegebener Richtung reflektierten Lichtes und kann seine Abhängigkeit von dem Reflexionswinkel bestimmen.

4. Diese Abhängigkeit ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungsergebnissen.

5. Die Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Zahlen, die in einigen Fällen zu bemerken sind, finden eine bestimmte qualitative Erklärung.

Moskau, den 13. Oktober 1924.

Untersuchungen über das negative Stickstoffbandenspektrum.

Von **Maria Fassbender** in Bonn.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1924.)

Das negative Bandenspektrum des Stickstoffs wird mit möglichst großer Auflösung aufgenommen und gemessen. Alle Linien lassen sich einordnen. Die Termzuordnung, Zweige, Nullinien und Intensitätsverlauf werden bestimmt.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Professor Konen unternommen. Sie hat als Ziel, die Struktur- und Intensitätsverhältnisse des negativen Stickstoffbandenspektrums klarzulegen und der Theorie die Möglichkeit einer Ausnutzung dieses einfach gebauten Bandenspektrums in Verbindung mit ähnlichem Material zu bieten [1]).

Das untersuchte Spektrum entsteht bekanntlich am negativen Pol beim Durchgang des elektrischen Stromes durch eine mit Stickstoff gefüllte Geisslerröhre [2]). Schon Ångström und Thalén untersuchten seinen sichtbaren Teil. Deslandres findet mehrere Banden im Ultravioletten und gibt eine gute Zeichnung sämtlicher Kanten und der intensivsten Bande [3]). Die scheinbar so einfachen Strukturverhältnisse dieses Spektrums und der 1. bis 4. positiven Stickstoffgruppe sind ihm erste Veranlassung zu einer formelmäßigen Darstellung eines Bandensystems. Hasselberg und später Hemsalech lieferten Messungen einzelner Banden des Spektrums. Die ausführliche zusammenfassende Darstellung aller älteren Arbeiten über den Bau des negativen Stickstoffspektrums, seine Beobachtungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen und seine Abhängigkeit von diesen finden sich in Kaysers Handb. d. Spektroskopie, Bd. V, und in Konens „Das Leuchten der Gase und Dämpfe" und erübrigt ein Eingehen auf diese Literatur.

---

[1]) J. Heurlinger, Diss. Lund 1918; A. Kratzer, Ann. d. Phys. **67**, 127, 1922; **71**, 72, 1923; Münchener Ber. 1922; ZS. f. Phys. **3**, 1920. E. Hulthén, Die Kombinationsbeziehungen unter den Bandenspektra, Lund 1923; R. Frerichs, ZS. f. Phys. **20**, 170—187, 1923; P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 247—252, 343—370, 1924; R. Mecke und P. Lindau, Phys. ZS. **25**, 277—278, 1924; u. a. m.

[2]) Kayser, Handb. d. Spektr. **5**, 821.

[3]) C. R. **103**, 377—379, 1886.

Das Plattenmaterial. Das negative Stickstoffspektrum erstreckt sich vom Ultravioletten bis weit in das sichtbare Gebiet. Im Violetten und Ultravioletten wird es von den intensiven Banden der zweiten positiven Stickstoffgruppe stark überlagert. Seine Untersuchung ist daher nur möglich, wenn es frei von positiven Banden erhalten wird. Zu diesem Zwecke wurde für die von R. Frerichs im hiesigen Institut angefertigten Aufnahmen in eine kugelförmige Geisslerröhre eine kästchenförmige Hohlkathode gebracht und dadurch erreicht, daß das Spektrum an der Kathode fast vollkommen frei von positiven Banden erschien. Die negativen Banden wurden bei Gleichstrom von 440 Volt mit einer Belichtungszeit von einer Stunde in erster und zwei bis drei Stunden in zweiter Ordnung genügend intensiv erhalten. Es gelang auf diese Weise, die intensivsten Banden des Systems 3914 und 4278 in zweiter Ordnung gut aufgelöst an einem der großen Bonner Gitter zu erhalten. Die Banden 4236, 4199 und 3884 wurden in erster Ordnung an einem zweiten Gitter von etwas geringerer Dispersion photographiert.

Die Ausmessung der Banden 4278 und 3914 geschah an einer Teilmaschine in der üblichen Weise. Die übrigen Banden wurden nach einem an die Methode von Exner und Haschek anschließenden und im hiesigen Institut für diese Untersuchungen und die der zweiten positiven Stickstoffbandengruppe [1]) von Herrn Lindau und mir ausgearbeiteten Meßverfahren [2]) ausgemessen. Dies erwies sich wegen der kleineren Dispersion (1 Å = 0,38 mm), der sehr geringen Intensität einzelner Banden und der großen Liniendichte in der Kantennähe als zweckmäßig. Als Normalen dienten die Burnsschen internationalen Eisennormalen [3]).

Tabelle 1.

1. Gruppe	2. Gruppe	3. Gruppe	4. Gruppe	5. Gruppe	6. Gruppe
5228	**4708**	**4278**	**3914**	3582	3299
5151	**4651**	**4236**	**3884**	3563	3296
	4599	**4199**	3857	3548	
	4554	4167			
	4515				
	4485				

[1]) P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 343, 1924.
[2]) Derselbe, ebenda **26**, 247, 1924.
[3]) H. Kayser und H. Konen, Handbuch VII. 1. Teil.

Meßergebnisse. Das zur Untersuchung vorliegende Spektrum besteht aus nach Violett abschattierten Banden, die in Gruppen zusammengelagert sind. Tabelle 1 enthält sämtliche bisher bekannte Kanten nach Messungen von Deslandres und Hasselberg[1]), wie sie in Gruppen zusammengelagert sind.

Von den beobachteten 20 Banden konnten 7 ausgemessen und in Serien geordnet werden; sie sind in Tabelle 1 fett gedruckt. Die Bande 3581 wurde photographiert, konnte aber wegen der sie fast vollständig überlagernden intensiven Bande 3576 der zweiten positiven Stickstoffgruppe nicht gemessen werden.

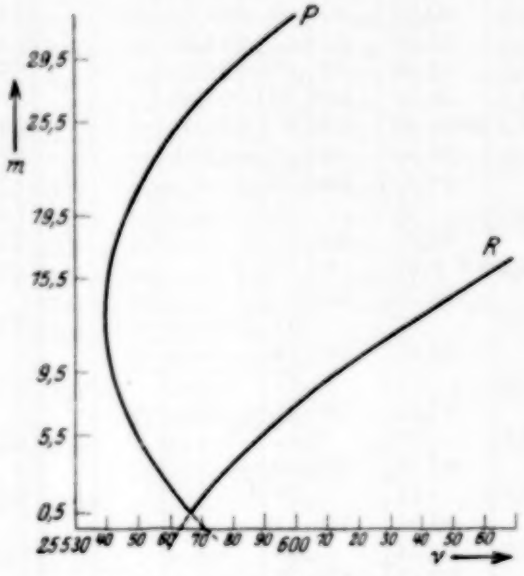


Fig. 1. Kante der Bande 3914.

Sämtliche eine Bande bildende Linien sind in zwei Serien mit *R*- und *P*-Zweig geordnet (Fig. 1). Sie sind nach fortlaufenden halben Zahlen numeriert, wobei der fehlenden Linie im *R*-Zweig (Nullinie) als der Stelle geringster Intensität[2]) die Laufzahl + 0,5 erteilt ist[3]). Auf die Zweckmäßigkeit dieser Numerierung wird später eingegangen. Die Glieder höherer Laufzahl zeigen in beiden Zweigen Feinstruktur. Die Tabellen 2 bis 8 enthalten die Meßergebnisse der untersuchten Banden. Für die Banden 3914, 4278 und 4708 sind die Schwingungszahlen auf das Vakuum reduziert; die Wellenlängen sind nicht reduziert angegeben. Für die Ausmessung der übrigen Banden dienten reduzierte Normalen.

Die weiter von der Kante entfernt liegenden Glieder des *R*-Zweiges der ersten Bande einer Gruppe sind teilweise mit den ersten Seriengliedern der zweiten und dritten Bande dieser Gruppe überlagert; die Meßgenauigkeit ist daher innerhalb einer Bande ungleich.

---

[1]) H. Kayser und H. Konen, Handbuch VII, 1. Teil.

[2]) J. Heurlinger, l. c.

[3]) Nur in der Bande 4199 ist die Lage der Nullinie aus dem Intensitätsverlauf (s. d.) nicht ohne weiteres zu ersehen; die Nullinie ist überlagert. Dort wurde ihre Lage aus den Kombinationsbeziehungen (s. u.) bestimmt.

Tabelle 2. 3914.

R (m)					*P (m)*				
m	λ_{Luft}	$\nu_{vak.}$	$\nu_{ber.}$	Bem.	*m*	λ_{Luft}	$\nu_{vak.}$	$\nu_{ber.}$	Bem.
1,5	3909,71	25570,10	570,07		0,5	3910,94	25562,10	562,15	
2,5	09,04	574,54	574,54		1,5	11,48	558,58	558,50	
3,5	08,30	579,34	579,31		2,5	11,97	555,34	555,26	
4,5	07,53	584,37	584,39		3,5	12,43	552,38	552,33	
5,5	06,71	589,75	589,77		4,5	12,82	549,79	549,75	
6,5	05,85	595,43	595,45		5,5	13,18	547,44	547,38	
7,5	04,93	601,41	601,44		6,5	13,50	545,40	545,37	*P*(18,5)
8,5	03,98	607,69	607,70		7,5	13,76	543,69	543,67	*P*(17,5)
9,5	02,98	614,21	614,32		8,5	13,96	542,34	542,30	*P*(16,5)
10,5	01,93	621,12	621,22		9,5	14,15	541,14	541,19	*P*(15,5)
11,5	00,83	628,36	628,41		10,5	14,25	540,44	540,42	*P*(14,5)
12,5	3899,68	635,87	635,91		11,5	14,34	539,91	539,96	
13,5	98,50	643,62	643,71		12,5	14,34	539,91	539,81	Kante
	97,29	651,59	—		13,5	14,34	539,91	539,98	
14,5	26	80	—		14,5	14,25	540,44	540,45	*P*(10,5)
	96,02	659,98	—		15,5	14,15	541,14	541,24	*P* (9,5)
15,5	5,99	60,18	—		16,5	13,96	542,34	—	*P* (8,5)
	94,70	668,65	—			13,81	543,33	—	
16,5	67	87	—		17,5	76	69	—	*P* (7,5)
	93,33	677,71	—			13,56	544,99	—	
17,5	31	87	—		18,5	30	5,40	—	*P* (6,5)
	91,94	686,91	—			13,26	546,91	—	
18,5	90	7,17	—		19,5	21	7,23	—	
	90,48	696,19	—			12,91	549,20	—	
19,5	44	78	—		20,5	87	46	—	
	88,98	706,41	—			12,53	551,72	—	
20,5	94	68	—		21,5	48	2,05	—	
	87,45	716,58	—			12,08	554,62	—	
21,5	40	91	—		22,5	04	90	—	
	85,86	727,08	—			11,60	557,75	—	
22,5	82	38	—		23,5	55	8,09	—	
	84,23	737,87	—			11,06	561,27	—	
23,5	18	8,18	—		24,5	02	57	—	
	82,56	748,94	—			10,49	565,05	—	
24,5	51	9,30	—		25,5	44	39	—	
	80,84	760,33	—			09,86	569,18	—	
25,5	79	68	—		26,5	82	44	—	
	79,08	772,04	—			09,19	573,56	—	
26,5	03	35	—		27,5	14	87	—	
	77,28	784,01	—			08,46	578,29	—	
27,5	23	34	—		28,5	42	58	—	
	75,44	796,26	—			07,71	583,23	—	
28,5	38	66	—		29,5	65	59	—	
	73,55	808,86	—			06,89	588,61	—	
29,5	50	9,20	—		30,5	84	90	—	schwach
	71,61	821,76	—			06,04	594,19	—	
30,5	56	2,08	—		31,5	5,99	48	—	
	69,63	834,95	—			05,14	600,06	—	
31,5	59	5,26	—		32,5	07	49	—	schwach
32,5	—	—	—	n. gem.		04,19	606,26	—	
	65,57	862,12	—		33,5	14	63	—	
33,5	52	41	—						

Die unter der Spalte „Bemerkungen" angeführten Linien sind mit den neben ihnen stehenden überlagert.

Tabelle 3.

4278.

$R(m)$					$P(m)$				
m	λ_{Luft}	$\nu_{\text{vak.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	Bem.	m	λ_{Luft}	$\nu_{\text{vak.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	Bem.
1,5	4273,14	23395,43	395,41		0,5	4274,60	23387,46	387,46	
2,5	72,32	399,93	399,90		1,5	75,23	384,00	384,00	
3,5	71,43	404,78	404,73		2,5	75,80	380,88	380,88	
4,5	70,49	409,94	409,90		3,5	76,31	378,09	378,10	
5,5	69,49	415,43	415,42		4,5	76,76	375,65	375,64	
6,5	68,42	421,31	421,28		5,5	77,13	373,59	373,59	
7,5	67,29	427,48	427,48		6,5	77,46	371,79	371,85	
8,5	66,10	434,03	434,02		7,5	77,72	370,38	370,45	$P(14{,}5)$
9,5	64,85	440,91	440,91		8,5	77,90	369,39	369,40	
10,5	63,54	448,14	448,14		9,5	78,04	368,65	368,69	$P(12{,}5)$
11,5	62,16	455,71	455,70		10,5	78,11	368,28	368,33	Kante
12,5	60,72	463,62	463,61		11,5	78,11	368,28	368,31	Kante
	59,24	471,77	—		12,5	78,04	368,65	368,63	$P(9{,}5)$
13,5	21	93	—		13,5	77,93	369,22	369,31	
	57,69	480,35	—			77,76	370,15	—	
14,5	66	51	—		14,5	72	38	—	$P(7{,}5)$
	56,07	489,25	—			77,53	371,42	—	
15,5	03	49	—		15,5	49	65	—	
	54,40	498,51	—			76,23	373,07	—	
16,5	35	77	—		16,5	17	40	—	
	52,66	508,10	—			76,86	375,11	—	
17,5	61	35	—	von Fe überlagert	17,5	81	38	—	
	50,86	518,08	—	von Fe überlagert		76,42	377,50	—	
18,5	81	32	—	von Fe überlagert	18,5	37	86	—	
	49,01	528,31	—			75,92	380,20	—	
19,5	8,96	57	—		19,5	88	46	—	
	47,09	538,95	—			75,37	383,26	—	
20,5	04	9,23	—		20,5	31	55	—	
	45,11	549,90	—			74,74	386,67	—	
21,5	06	50,18	—		21,5	69	94	—	
	43,08	561,17	—			74,07	390,37	—	
22,5	03	45	—		22,5	01	69	—	
	40,98	572,83	—			73,31	394,50	—	
23,5	94	3,08	—		23,5	26	78	—	
	38,84	584,77	—			72,51	398,91	—	
24,5	78	5,06	—		24,5	45	9,23	—	
25,5	—	—	—	nicht zu messen in Kante 4237		71,63	403,71	—	
26,5	—	—	—	nicht zu messen in Kante 4237	25,5	58	99	—	
	32,04	622,66	—			70,70	408,80	—	schwach
27,5	1.98	95.	—		26,5	64	9,15	—	
						69,70	414,28	—	
					27,5	64	60	—	
						68,63	420,13	—	schwach
					28,5	58	43	—	
						67,53	426,19	—	
					29,5	47	54	—	

Die Banden 4708 (Tab. 4) und 4651 (Tab. 7) wurden in zweiter Ordnung photographiert; sie sind sehr schwach und wurden deshalb nach der Projektionsmethode ausgemessen.

In den folgenden Tabellen sind die Hundertstel Å.-E. [geschätzt [1])] noch angegeben; die Schwingungszahlen sind sechsstellig angeführt.

Tabelle 4.

4708.

R (m)					*P (m)*				
m	λ_{Luft}	$\nu_{vak.}$	$\nu_{ber.}$	Bem.	m	λ_{Luft}	$\nu_{vak.}$	$\nu_{ber.}$	Bem.
1,5	4703,85	21253,3	253,3		0,5	—	—	245,4	
2,5	02,90	257,5	257,9		1,5	4706,37	21241,9	242,0	
3,5	01,79	262,6	262,7		2,5	07,05	238,8	239,0	
4,5	00,59	268,0	268,0		3,5	07,62	236,2	236,3	
5,5	4699,34	273,7	273,7		4,5	08,12	234,0	234,0	
6,5	98,01	279,7	279,7		5,5	08,54	232,1	232,1	
7,5	96,60	286,1	286,0		6,5	08,87	230,6	230,6	
8,5	95,09	292,9	292,8		7,5	09,11	229,5	229,4	$P(11,5)$
9,5	93,51	300,1	299,9		8,5	09,23	229 0	228,6	
10,5	91,83	307,7	307,4		9,5	09,33	228,5	228,2	Kante
11,5	90,09	315,6	315,2		10,5	09,33	228,5	—	Kante
12,2	88,25	324,0	—		11,5	09,11	229,5	—	$P(7,5)$
13,5	86,33	332,7	—		12,5	09,05	229,8	—	
	84,38	341,6	—		13,5	08,79	231,0	—	
14,5	32	9	—			08,51	232,2	—	
	82,31	351,0	—		14,5	44	5	—	
15,5	24	3	—			08,02	234,4	—	
	80,16	360,8	—		15,5	7,98	6	—	
16,5	09	1,2	—			07,53	236,6	—	
	77,91	371,1	—		16,5	47	9	—	
17,5	85	4	—			06,92	239,4	—	
	75,61	381,6	—		17,5	86	7	—	
18,5	55	9	—			06,22	242,6	—	
	73,21	392,6	—		18,5	16	8	—	
19,5	15	9	—			05,47	245,9	—	
	70,74	403,9	—		19,5	39	6,3	—	
20,5	67	4,2	—			04,60	249,9	—	
21,5	—	—	—	nicht	20,5	53	50,2	—	
22,5	—	—	—	gemess.		03,67	254,1	—	
	62,84	440,2	—		21,5	61	3	—	
23,5	77	5	—			02,66	258,6	—	
					22,5	58	9,0	—	
						01,56	263,6	—	
					23,5	48	4,0	—	

[1]) P. Lindau, l. c.

Tabelle 5.
3884.

$R(m)$					$P(m)$				
m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\nu_{ber.}$	Bem.	m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\nu_{ber.}$	Bem.
1,5	3880,93	25 767,0	767,1		0,5	3882,12	25 759,1	759,1	
2,5	80,26	771,5	771,6	$R(26,5)$ 3914	1,5	82,64	755,7	755,5	
					2,5	83,13	752,4	752,3	
3,5	79,55	776,2	776,3		3,5	83,59	749,4	749,3	$R(24.5)$ 3914
4,5	78,79	781,2	781,3		4,5	83,96	746,9	746,5	
5,5	77,99	786,6	786,6		5,5	84,31	744,6	744,3	überlagert $P(19,5)$
6,5	77,15	792,1	792,1						
7,5	76,27	798,0	797,9		6,5	84,61	742,6	742,5	$P(18,5)$
8,5	75,36	804,1	803,9		7,5	84,88	740,8	740,6	
9,5	74,39	810,5	810,3		8,5	85,11	739,3	—	
10,5	73,40	817,1	—	verwasch.	9,5	85,28	738,2	—	$P(15,5)$
	72,41	823,7	—	Störung kurzw.	10,5	—	—	—	Kantengebiet
11,5	28	4,6		Komponente	11,5	—	—	—	
	71,44	830,2	—	nach rot	12,5	—	—	—	
12,5	18	1,9		verlagert	13,5	—	—	—	
					14,5	—	—	—	
	70,66	835,4	—	$P(31,5)$		85,28	738,2	—	
13,5	03	9,6	—	3914	15,5	—	—	—	
	68,83	847,6	—	anomale		85,18	738,8	—	
14,5	29	51,2	—	Aufspalt.	16,5	—	—	—	
	67,61	855,8				85,02	739,9	—	
15,5	27	58,0	—		17,5	—	—	—	
	66,35	864,2	—			84,79	741,4	—	
16,5	11	5,8	—	anomale	18,5	61	2,6	—	
	65,02	873,1	—	Auf-		84,50	743,3	—	
17,5	4,83	4,4	—	spaltung	19,5	31	4,6	—	$P(5,5)$
	63,67	882,1	—			84,17	745,5	—	
18,5	50	3,3	—		20,5	3,96	6,9	—	
	62,28	891,4	—			83,80	748,0	—	
19,5	12	2,5	—		21,5	71	6	—	
	60,83	901,2	—			83,41	750,6	—	
20,5	69	2,1	—		22,5	30	1,3	—	
	59,36	911,0	—			82,95	753,6	—	
21,5	22	2,0	—		23,5	80	4,6	—	
	57,83	921,3	—			82,47	757,0	—	
22,5	70	2,2	—		24,5	32	8	—	
	56,26	931,9	—		25,5	—	—	—	
23,5	13	2,7	—			81,30	764,6	—	
	54,73	942,2	—		26,5	18	5,4	—	
24,5	51	3,6	—			80,67	768,7	—	
	52,98	953,9	—		27,5	54	9,6	—	
25,5	86	4,7	—			79,86	774,1	—	
	51,30	965,3	—		28,5	76	8	—	
26,5	19	6,0	—			79,27	778,0	—	
	49,56	977,0	—		29,5	15	8	—	
27,5	42	9	—		30,5	—	—	—	
28,5	—	—	—			77,68	788,6	—	
	46,02	26 000,9	—		31,5	58	9,3	—	
29,5	5,89	1,8	—						

Tabelle 6.

4237.

$R(m)$					$P(m)$				
m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\nu_{ber.}$	Bem.	m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\nu_{ber.}$	Bem.
1,5	4232,82	23 624,9	625,0		0,5	4234,30	23 616,7	617,1	
2,5	32,04	629,3	629,5		1,5	34,89	613,4	613,6	$P(20,5)$
3,5	31,15	634,2	634,3		2,5	35,43	610,5	610,5	
4,5	30,24	639,3	639,3		3,5	35,91	607,7	607,7	$P(18,5)$
5,5	29,27	644,7	644,7		4,5	36,60	605,2	605,2	
6,5	28,30	650,2	650,4	überlagert	5,5	36,71	603,2	603,1	
7,5	27,14	656,7	656,4		6,5	37,05	601,3	601,3	
8,5	26,02	662,9	662,7		7,5	37,28	600,0	599,8	
9,5	24,82	669,8	669,2		8,5	—	—	—	
10,5	23,56	676,7	—	verwaschen	9,5	—	—	—	
					10,5	—	—	—	
	22,35	683,5	—		11,5	—	—	—	Kanten-gebiet
11,5	19	4,4	—	Störung kurzwell. Kompon. nach rot verlagert	12,5	—	—	—	
					13,5	—	—	—	
	21,10	690,5	—		14,5	—	—	—	
12,5	0,79	2,2	—			37,15	600,7	—	
	20,07	696,3	—		15,5	—	—	—	
13,5	19,36	700,3	—			36,89	602,2	—	
	17,86	708,7	—	anomale Auf-spaltung	16,5	65	3,6	—	
14,5	20	12,4	—			36,54	604,2	—	
	16,32	717,4	—		17,5	31	5,4	—	
15,5	5,93	19,6	—	"		36,12	606,5	—	
	14,69	726,5	—		18,5	5,91	7,7	—	$P(3,5)$
16,5	41	8,1	—	"		35,65	609,1	—	
	13,03	735,9	—		19,5	46	10,2	—	
17,5	2,80	7,2	—	"		35,12	612,1	—	
	11,32	745,5	—		20,5	4,89	3,4	—	$P(1,5)$
18,5	10	6,8	—	"		34,53	615,4	—	
	09,54	755,6	—		21,5	36	6,3	—	
19,5	35	6,6	—			33,89	618,9	—	
	07,68	766,1	—		22,5	72	9,9	—	
20,5	50	7,1	—			33,20	622,8	—	$R(27,5)$ von 4278
	05,76	776,9	—						
21,5	58	7,9	—		23,5	04	3,7	—	
	03,79	788,1	—			32,40	627,3	—	
22,5	64	9	—		24,5	28	9	—	
	01,79	799,4	—			31,58	631,8	—	
23,5	62	800,3	—		25,5	43	2,7	—	
	—	—	—	in Kante		30,78	636,3	—	
24,5	—	—	—	4199	26,5	56	7,5	—	
	4197,60	823,1	—	$P(1,5)$ von 4199		29,76	342,0	—	
					27,5	62	8	—	
25,5	46	9	—			28,75	647,7	—	
	95,41	835,6	—			59	8,5		
26,5	31	6,1	—		28,5	27,67	653,7	—	
	93,19	848,2	—	$R(4,5)$ von 4199		51	4,6	—	
					29,5			—	
27,5	05	9,0	—						

Tabelle 6. (Fortsetzung.)

4237.

$R(m)$					$P(m)$				
m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\nu_{ber.}$	Bem.	m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\nu_{ber.}$	Bem.
	4190,89	23 861,3	—			4226,58	23 659,8	—	
28,5	75	2,1	—		30,5	45	60,5	—	
	88,54	874,7	—			25,39	666,5	—	
29,5	42	5,4	—		31,5	24	7,3	—	
30,5	—	—	—						
	83,70	902,3	—						
31,5	57	3,0	—						
32,5	—	—	—						
	78,62	931,2	—						
33,5	51	2,0	—						

Tabelle 7.

4651.

$R(m)$				$P(m)$			
m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	Bem.	m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	Bem.
1,5	4647,78	21 515,6		0,5	4649,49	21 507,7	
2,5	—	—		1,5	—	—	
3,5	45,56	525,9		2,5	—	—	
4,5	—	—		3,5	51,49	498,5	
5,5	43,47	535,6		4,5	51,92	496,5	
6,5	42,21	541,5		5,5	52,33	494,6	
7,5	40,84	547,8		6,5	52,67	493,0	
8,5	39,42	554,4		7,5	52,93	491,8	
9,5	37,93	561,3		8,5	53,09	491,1	
10,5	—	—		9,5	53,16	490,8	
	34,78	576,0					
11,5	60	6,8	Störung kurzwell. Kompon. nach rot verlagert				
12,5	—	—					
	31,88	589,5					
13,5	00	93,6					
14,5	—	—					
	27,07	611,9	anomale Aufspaltung				
15,5	6,59	14,2					
16,5	—	—					
	22,85	631,7					
17,5	55	3,1					

Tabelle 8.
4199.

$R(m)$					$P(m)$				
m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\nu_{ber.}$	Bem.	m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\nu_{ber.}$	Bem.
1,5	4195,64	23834,3	834,2		0,5	4197,03	23826,4	826,4	
2,5	94,91	838,4	838,5		1,5	97,60	823,1	822,9	R (25,5) von 4237
3,5	94,06	843,2	843,3		2,5	98,16	820,0	819,9	
4,5	93,19	848,2	848,3	R (27,5) von 4237	3,5	98,64	817,2	817,1	überlagert
5,5	92,23	853,7	853,7		4,5	99,07	814,8	814,6	
6,5	91,29	859,0	859,1	verwasch.	5,5	99,44	812,7	812,6	
7,5	90,16	865,4	865,4		6,5	99,75	810,9	810,8	
8,5	89,09	871,5	871,7		7,5	4200,02	809,4	809,4	
9,5	87,90	878,3	878,3		8,5	00,21	808,3	—	
10,5	86,69	885,2	—		9,5	00,37	807,4	—	
11,5	85,40	892,6	—						
12,5	84,07	900,2	—						
13,5	82,69	908,1	—						
14,5	81,24	916,4	—						
15,5	79,75	924,9	—						
16,5	78,22	933,6	—						
17,5	76,60	942,9	—						
18,5	74,99	952,2	—						
19,5	73,22	962,3	—						
20,5	70,47	972,1	—						
21,5	69,63	982,9	—						
22,5	—	—	—						
23,5	65,86	24004,6	—						
24,5	—	—	—						
25,5	61,88	027,6	—						
26,5	—	—	—						
27,5	57,66	052,0	—						
28,5	—	—	—						
29,5	53,30	077,2	—						

Die „Störungen". In den Banden 4651, 4237 und 3884 finden sich — im R-Zweig sofort zu erkennen — Abweichungen vom allgemeinen Serienverlauf. Die kurzwelligere Komponente der Dubletts $R(11{,}5)$ bis $R(18{,}5)$ erscheint z. B. an anderer als der zu erwartenden Stelle.

Das graphische Bild desselben Zweiges (Fig. 2) zeigt, daß die langwelligere Komponente der Linien $R(10{,}5)$ bis $R(18{,}5)$ auf einer kontinuierlichen Kurve liegt, somit in bezug auf ihre Lage ungestört ist. Die anomale Aufspaltung und Verschiebung des Schwerpunktes der gestörten Dubletts ist demnach auf eine Verlagerung der kurzwelligen Komponente nach längeren oder kürzeren Wellen zurückzuführen. Die Größe der anomalen Aufspaltung enthält Tabelle 9.

Die korrespondierende Störung im P-Zweig liegt in der Kante; sie ist nicht zu untersuchen, da in der Kantennähe wegen der Linienhäufung die Zuordnung der Linien zu ihrer Laufzahl nicht eindeutig zu treffen

Tabelle 9.

$R(m)$	3884	4237	4651
$R(11{,}5)$	0,9	0,9	0,8
$R(12{,}5)$	1,7	1,7	—
$R(13{,}5)$	4,2	4,0	4,6
$R(14{,}5)$	3,6	3,7	—
$R(15{,}5)$	2,2	2,2	2,3
$R(16{,}5)$	1,6	1,6	—
$R(17{,}5)$	1,3	1,3	1,4
$R(18{,}5)$	1,2	1,3	—

ist. Daß die Störung vorhanden ist, beweisen zwei vor der Kante (nach Rot) liegende Linien, deren Auftreten nur so erklärt werden kann. Es sind die am weitesten nach Rot verschobenen Glieder der Störung. Es läßt sich daher nicht feststellen, welchem Gliede im P-Zweig die Störung im R-Zweig entspricht.

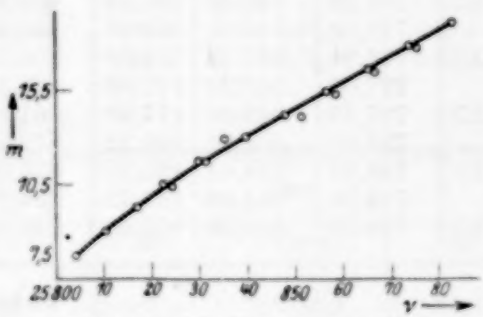


Fig. 2. R_1-Zweig von 3884.

Die Kombinationsbeziehungen. Die aus der Bohrschen Frequenzbedingung sich ergebende Darstellung der Frequenz einer Spektrallinie als Differenz zweier Energieterme führt nach der üblichen Auffassung über das Zustandekommen eines Bandenspektrums[1]) zu folgender Termdarstellung für die Glieder des R- und P-Zweiges[2]):

$$R(m) = \nu' + F'(m) - f(m-1),$$
$$P(m) = \nu' + F'(m) - f(m+1)$$

Kombiniert man Glieder des R-Zweiges mit Gliedern des P-Zweiges, die denselben End- oder Anfangsterm der Energie haben, so erhält man

[1]) Kratzer, l. c.

[2]) In der hier angewandten Schreibweise bezeichnet das m in $R(m)$ und $P(m)$ die Rotationsquantenzahl des Anfangszustandes. Da halbe Laufzahlen eingeführt sind, ergeben sich in dieser Schreibweise die geltenden Kombinationsbeziehungen ohne weiteres aus der obigen Darstellung für $R(m)$ und $P(m)$.

Tabelle 10.

m	3914			4278			4708		
	$R(m+1)$	$P(m-1)$	ΔF	$R(m+1)$	$P(m-1)$	ΔF	$R(m+1)$	$P(m-1)$	ΔF
1,5	25574,54	25562,10	12,44	23399,33	23387,46	12,47	—	—	—
2,5	579,34	558,58	20,76	404,78	384,00	20,78	21262,6	21241,9	20,7
3,5	584,37	555,34	29,03	409,94	380,88	29,06	268,0	238,8	29,2
4,5	589,75	552,38	37,37	415,43	378,09	37,34	273,7	236,2	37,5
5,5	595,43	549,79	45,64	421,31	375,65	45,66	279,7	234,0	45,7
6,5	601,41	547,44	53,97	427,48	373,59	53,89	286,1	232,1	54,0
7,5	607,69	545,40	62,29	434,03	371,79	62,24	292,9	230,6	62,3
8,5	614,21	543,69	70,52	440,91	370,38	70,53	300,1	229,5	70,6
9,5	621,12	542,34	78,78	448,14	369,39	78,75	307,7	229,0	78,7
10,5	628,36	541,14	87,22	455,71	368,65	87,06	315,6	228,5	87,1
11,5	635,87	540,44	95,43	463,62	368,28	95,34	324,0	228,5	95,5
12,5	643,62	539,91	103,71	471,85	368,28	103,57	332,7	229,5	103,2
13,5	651,70	539,91	111,79	480,43	368,65	111,78	341,7	229,8	111,9
14,5	660,08	539,91	120,17	489,37	369,22	120,15	351,2	231,0	120,2
15,5	668,76	540,44	128,32	498,64	370,27	128,37	361,0	232,4	128,6
16,5	677,79	541,14	136,65	508,23	371,54	136,69	371,3	234,5	136,8
17,5	687,04	542,34	144,70	518,20	373,24	144,96	381,8	236,8	145,0
	696,49	543,33	153,16	528,31	375,11	153,20	392,6	239,4	153,2
18,5	696,78	543,69	153,09	528,57	375,38	153,19	392,9	239,7	153,2
	701,41	544,99	161,42	538,95	377,50	161,45	403,9	242,6	161,3
19,5	701,68	545,40	161,28	539,23	377,86	161,37	404,2	242,8	161,4
	716,58	546,91	169,67	549,90	380,20	169,70	—	—	—
20,5	716,91	547,23	169,68	550,18	380,46	169,72	—	—	—
	727,08	549,20	177,88	561,17	383,26	177,91	—	—	—
21,5	727,38	549,46	177,92	561,45	383,55	177,90	—	—	—
	737,87	551,72	186,15	572,83	386,67	186,16	440,2	254,1	186,1
22,5	738,18	552,05	186,13	573,08	386,94	186,14	440,5	254,3	186,2
	748,94	554,62	194,32	584,77	390,37	194,40	—	—	—
23,5	749,30	554,90	194,40	585,06	390,69	194,37	—	—	—

Tabelle 11.

m	3884			4237			4651		
	$R(m+1)$	$P(m-1)$	ΔF	$R(m+1)$	$P(m-1)$	ΔF	$R(m+1)$	$P(m-1)$	ΔF
1,5	25771,5	25759,1	12,4	23629,3	23616,7	12,6	—	—	—
2,5	776,2	755,7	20,5	634,2	613,4	20,8	—	—	—
3,5	781,2	752,4	28,8	639,3	610,5	28,8	—	—	—
4,5	786,6	749,4	37,2	644,7	607,7	37,0	21535,6	21498,5	37,1
5,5	792,1	746,9	45,2	650,2	605,2	45,0	541,5	496,5	45,0
6,5	798,0	744,6	53,4	656,7	603,2	53,5	547,8	494,6	53,2
7,5	804,1	742,6	61,5	662,9	601,3	61,6	554,4	493,0	61,4
8,5	810,5	740,8	69,7	669,8	600,0	69,8	561,3	491,8	69,5
9,5	817,1	739,3	77,8	—	—	—	—	—	—
16,5	873,1	738,2	134,9	735,9	600,8	135,1			
	882,1	738,8	143,3	745,5	602,2	143,3			
17,5	—	—	—	746,8	603,6	143,2			
	891,4	739,9	151,5	755,6	604,2	151,4			
18,5	—	—	—	756,6	605,4	151,2			

Tabelle 11. (Fortsetzung.)

m	3884			4237		
	$R(m+1)$	$P(m-1)$	ΔF	$R(m+1)$	$P(m-1)$	ΔF
	25901,2	25741,4	159,8	23766,1	23606,5	159,6
19,5	902,1	742,6	159,5	767,1	607,7	159,4
	911,0	743,3	167,7	776,9	609,1	167,8
20,5	912,0	744,6	167,4	777,9	610,2	167,7
	921,3	745,5	175,8	788,1	612,1	176,0
21,5	922,2	746,9	175,3	788,9	613,4	175,5
	931,9	748,0	183,9	799,4	615,4	184,0
22,5	932,7	748,6	184,1	800,3	616,3	184,0
	942,2	750,6	191,6	—	—	—
23,5	943,6	751,3	192,3	—	—	—
	953,9	753,6	200,3	823,1	622,8	200,3
24,5	954,7	754,6	200,1	823,9	623,7	200,2
	965,3	757,0	208,3	835,6	627,3	208,3
25,5	966,0	757,8	208,2	836,9	627,9	208,2
	—	—	—	848,2	631,8	216,4
26,5	—	—	—	849,0	632,7	216,3
	—	—	—	861,3	636,3	225,0
27,5	—	—	—	862,1	637,5	224,6
	26000,9	768,7	232,2	874,7	642,0	232,7
28,5	001,8	769,6	232,2	875,4	642,8	232,6
29,5	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	902,3	653,7	248,6
30,5	—	—	—	903,0	654,6	248,4

Tabelle 12.

m	4278			3884		
	$R(m)$	$P(m)$	Δf	$R(m)$	$P(m)$	Δf
1,5	23395,43	23384,00	11,43	25767,0	25755,7	11,3
2,5	399,93	380,88	19,05	771,5	752,4	19,1
3,5	404,78	378,09	26,69	776,2	749,4	26,8
4,5	409,94	375,65	34,29	781,2	746,9	34,3
5,5	415,43	373,59	41,84	786,6	744,6	42,0
6,5	421,31	371,79	49,52	792,1	742,6	49,5
7,5	427,48	370,38	57,10	798,0	740,8	57,2
8,5	434,03	369,39	64,81	804,1	739,3	64,8
9,5	440,91	368,65	72,26	810,5	738,2	72,3
10,5	448,14	368,28	79,86	—	—	—
11,5	455,71	368,28	87,43	—	—	—
12,5	463,62	368,65	94,97	—	—	—
13,5	471,85	369,22	102,63	—	—	—
	480,35	370,15	110,20	—	—	—
14,5	480,51	370,38	110,13	—	—	—
	489,25	371,42	117,83	855,8	738,2	117,6
15,5	489,49	371,65	117,84	—	—	—
	498,51	373,07	125,44	864,2	738,8	125,4
16,5	498,77	373,40	125,37	—	—	—
	508,10	375,11	132,99	873,1	739,9	133,2
17,5	508,35	375,38	132,97	—	—	—

Tabelle 12. (Fortsetzung.)

m	4278			3884		
	$R(m)$	$P(m)$	Δf	$R(m)$	$P(m)$	Δf
	23518,08	23377,50	140,58	25882,1	25741,4	140,7
18,5	518,32	377,86	140,46	883,3	742,6	140,7
	528,31	380,20	148,11	891,4	743,3	148,1
19,5	528,57	380,46	148,11	892,5	744,6	147,9
	538,95	383,26	155,69	901,2	745,5	155,7
20,5	539,23	383,55	155,68	902,1	746,9	155,6
	549,90	386,67	163,23	911,0	748,0	163,0
21,5	550,18	386,94	163,24	912,0	748,6	163,4
	561,17	390,37	170,80	921,3	750,6	170,7
22,5	561,45	390,69	170,76	922,2	751,3	170,9
	572,83	394,50	178,33	931,9	753,6	178,3
23,5	573,08	394,78	178,30	932,7	754,6	178,1
	584,77	398,91	185,86	942,2	757,0	185,2
24,5	585,06	399,23	185,83	943,6	757,8	185,8
25,5	—	—	—	—	—	—
26,5	—	—	—	—	—	—
	622,66	414,28	208,38	977,0	768,7	208,3
27,5	622,95	414,60	208,35	977,9	769,6	208,3

Tabelle 13.

m	4708			4237		
	$R(m)$	$P(m)$	Δf	$R(m)$	$P(m)$	Δf
1,5	21253,3	21241,9	11,4	23624,9	23613,4	11,5
2,5	257,5	238,8	18,7	629,3	610,5	18,8
3,5	262,6	236,2	26,4	634,2	607,7	26,5
4,5	268,0	234,0	34,0	639,3	605,2	34,1
5,5	273,7	232,1	41,6	644,7	603,2	41,5
6,5	279,7	230,6	49,1	650,2	601,3	48,9
7,5	286,1	229,5	56,6	656,7	600,0	56,7
8,5	292,9	229,0	63,9	—	—	—
9,5	300,1	228,5	71,6	—	—	—
10,5	307,7	228,5	79,2	—	—	—
11,5	315,6	229,5	86,1	—	—	—
12,5	324,0	229,8	94,2	—	—	—
13,5	332,7	231,0	101,7	—	—	—
	341,6	232,2	109,4	—	—	—
14,5	341,9	232,5	109,4	—	—	—
	351,0	234,4	116,6	717,4	600,8	116,6
15,5	351,3	234,6	116,7	—	—	—
	360,8	236,6	124,2	726,5	602,2	124,3
16,5	361,2	236,9	124,3	728,1	603,6	124,5
	371,1	239,4	131,7	735,9	604,2	131,7
17,5	371,4	239,7	131,7	737,2	605,4	131,8
	381,6	242,6	139,0	745,5	606,5	139,0
18,5	381,9	242,8	139,1	746,8	607,7	139,1
	392,6	245,9	146,7	755,6	609,1	146,5
19,5	392,9	246,3	146,6	756,6	610,2	146,4
	403,9	249,9	154,0	766,1	612,1	154,0
20,5	404,2	250,2	154,0	767,1	613,4	153,7
	—	—	—	776,9	615,4	161,5
21,5	—	—	—	777,9	616,3	161,6

Tabelle 14.

m	4651			4199		
	$R(m)$	$P(m)$	Δf	$R(m)$	$P(m)$	Δf
1,5	—	--	—	23 834,3	23 823,1	11,2
2,5	—	—	—	838,4	820,0	18,4
3,5	21 525,9	21 498,5	27,4	843,2	817,2	26,0
4,5	—	—	—	848,2	814,8	33,4
5,5	535,6	494,6	41,0	853,7	812,7	41,0
6,5	541,5	493,0	48,5	859,0	810,9	48,1
7,5	547,8	491,8	56,0	865,4	809,4	56,0
8,5	554,4	491,1	63,3	871,5	808,3	63,2
9,5	561,3	490,8	70,5	878,3	807,4	70,9

Differenzen ΔF bzw. Δf, deren Verlauf für Banden mit gleichen Anfangs- bzw. Endzuständen gleich sein muß.

$$R(m+1) - P(m-1) = F(m+1) - F(m-1) = \Delta F,$$
$$R(m) - P(m) = f(m-1) - f(m+1) = \Delta f.$$

Die Tabellen 10 bis 14 enthalten diese Differenzen für sämtliche gemessenen Banden.

Diesen Beziehungen zufolge haben die Banden 3914, 4278 und 4708 und die Banden 3884, 4237 und 4651 gleiche Anfangsenergiezustände, und die Banden 4278 und 3884, 4708 und 4236, 4651 und 4199 gleichen Endzustand.

Daß die Linien $R(m+1)$ und $P(m-1)$ gleiche Endterme und $R(m)$ und $P(m)$ gleiche Anfangsterme besitzen, fand auch R. Frerichs[1]) bei den Kupferbanden. Dieses Ergebnis befindet sich im Widerspruch zu den Kombinationsbeziehungen, die aus den üblichen Termansätzen abgeleitet sind; durch Einführen halber Laufzahlen ist es in Einklang mit diesen gebracht. Kratzer[2]) konnte so die Notwendigkeit der Einführung halber Laufzahlen nachweisen.

Tabelle 15.

	4278				3884			
m	$R(m)$	m	$P(m)$	Δf	m	$R(m)$	m	$P(m)$	Δf
1,5	23 395,43	3,5	23 378,09	17,34	1,5	25 767,0	3,5	25 749,4	17,6
3,5	404,78	5,5	373,59	31,19	3,5	776,2	5,5	744,6	31,6
5,5	415,43	7,5	370,38	45,05	5,5	786,6	7,5	740,8	45,8
7,5	427,48	9,5	368,65	58,83	7,5	798,0	9,5	738,2	59,8
	528,31		386,67	141,64		891,4		748,0	143,4
19,5	528,57	21,5	386,94	141,63	19,5	892,5	21,5	748,6	143,9
	549,90		394,50	155,40		911,0		753,6	157,4
21,5	550,18	23,5	394,78	155,40	21,5	912,0	23,5	754,6	157,4

[1]) R. Frerichs, l. c.

[2]) Kratzer, Münchener Berichte 1922, und Ann. d. Phys. **71** 72 1923

Die Intensitätsanomalie. Die Glieder des *R*- und *P*-Zweiges zeigen wechselnde Intensität (Fig. 3). Das legt den Gedanken nahe, durch Zusammenfassung der starken und schwachen Linien den Bau der Bande in zwei *R*- und zwei *P*-Zweige zu analysieren. Die Kombinationsbeziehungen scheinen dem jedoch zu widersprechen. Aus Tabelle 15 geht das deutlich hervor. Es sind dort, alternierender Zählweise entsprechend, die Linien $R(1{,}5)$ und $P(3{,}5)$ usf. kombiniert. Die geforderte Übereinstimmung der Differenzen Δf ist nicht vorhanden. In der gleichen Weise zeigte die Rechnung die Unrichtigkeit jeder anderen Zusammenfassung.

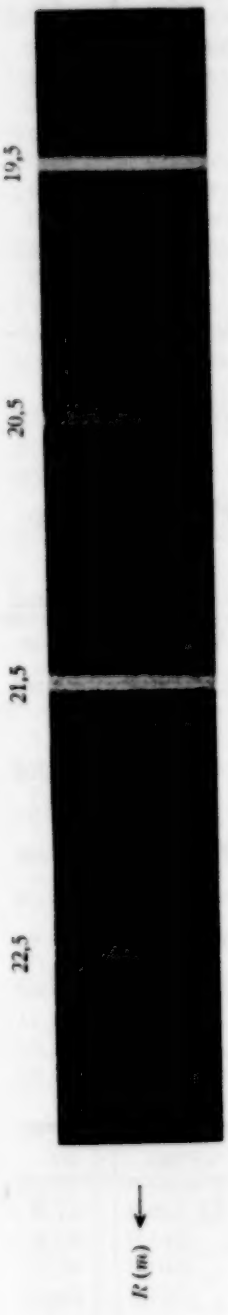


Fig. 3. Bande 3914.

Durchgehende Zählweise ist also durch die Kombinationsbeziehungen gefordert. Ordnet man nun[1]) die aufeinanderfolgenden Glieder jedes Zweiges einander so zu, daß die kurzwellige Komponente eines starken Dubletts zusammen mit der folgenden langwelligen Komponente des schwachen Dubletts ein wirkliches Dublett bildet (Fig. 4), so erklärt sich der Wechsel in der Intensität aufeinanderfolgender Glieder zwanglos. *R*- und *P*-Zweig werden aus Dubletts mit Komponenten gebildet, von denen abwechselnd die nach Rot gelegene die intensivere oder weniger intensive ist. P. Lindau[2]) findet für den R_1- und P_1-Zweig der Banden der zweiten positiven Stickstoffgruppe dasselbe. Die kurzwelligen Komponenten des *P*-Zweiges sind die Fortsetzung der langwelligen Komponenten des *R*-Zweiges.

Der Intensitätsverlauf. Es erscheint angebracht, den Intensitätsverlauf im *R*- und *P*-Zweig festzustellen und für die starken und schwachen Dublettkomponenten zu vergleichen. Zu dem Zweck wurde ein Teil der zur Untersuchung vorliegenden Aufnahmen mit dem Registrierphotometer des Aachener Physikalischen Instituts von Herrn

[1]) Kratzer, l. c.
[2]) P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 348. 1924.

Weber ausphotometriert[1]). Das Instrument war mit einem Graukeil bekannter Absorption geeicht. Die durch die Platte gegangene geschwächte Intensität der Photometerlampe i ist $i = i_0 e^{-s}$, wo i_0 die normale Intensität der Photometerlampe ist und s die Schwärzung der

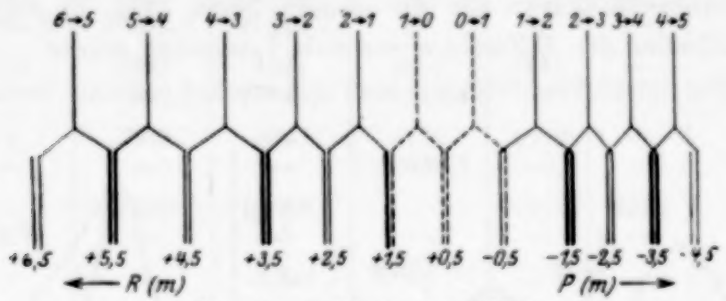


Fig. 4. Dubletts bei 3884.

Platte. Es ergab sich genügende Proportionalität des Kurvenausschlages l (gemessen von der Nullmarke l_0) mit i. Somit ist auch

$$l = l_0 e^{-s}, \qquad s = \lg \frac{l_0}{l}.$$

Ist J die Intensität einer Spektrallinie, J_0 der Schwellenwert der Platte und α die Gradation, so gilt für die Schwärzung $s = \alpha(\lg J - \lg J_0)$

$$s_1 - s_2 = \alpha(\lg J_1 - \lg J_2) \; (s_2 = \text{Schleierschwärzung}),$$

$$\lg \frac{l_2}{l_1} = \alpha \lg \frac{J_1}{J_2}$$

$$= \alpha \lg J,$$

$$l J^{\alpha} = \text{constans}.$$

Bei normaler Exposition ist die Schwärzungskurve geradlinig, d. h. α ist konstant ($\sim 0{,}8$ bis $0{,}9$). Die Photometerkurven sind durchweg aufgenommen im Gebiet der Unterexposition, wo α mit wachsender Intensität zunimmt ($\alpha < 0{,}8$) bis auf α verhalten sich somit die Intensitäten zweier Spektrallinien umgekehrt wie die Photometerausschläge von der Nullmarke aus. Der reziproke Wert der Ausschläge l in seiner Abhängigkeit von der Laufzahl gibt daher ein quantitatives Bild von dem Verlauf der Intensität innerhalb eines Zweiges. Aus Fig. 5 und 6 ist folgendes zu sehen: Von der Stelle geringster Intensität, der Nullinie, aus steigt in beiden Zweigen die Intensität für kleine Laufzahlen an, erreicht schnell ein Maximum [für $R(10{,}5)$] und fällt langsam wieder ab. Der P-Zweig scheint intensiver zu sein als der R-Zweig — mit Sicherheit ist dies

[1]) Auch an dieser Stelle sei dafür herzlich gedankt.

wegen der Überlagerungen in der Kantennähe nicht zu sagen —, im Einklang mit den Ergebnissen von R. Frerichs[1]) bei den Kupferbanden und M. Schwan[2]) bei den Cyanbanden. Der Verlauf der Intensitätskurve für die beiden Dublettkomponenten ist derselbe.

Die Intensitätskurve für die Bande 3884 (Fig. 7) zeigt, daß die gestörten Glieder des *R*-Zweiges anomale Intensität zeigen. Beide Komponenten der gestörten Glieder sind schwächer als zu erwarten wäre.

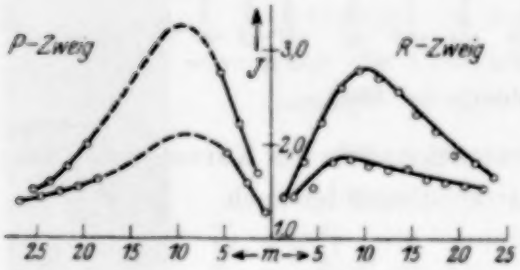


Fig. 5.

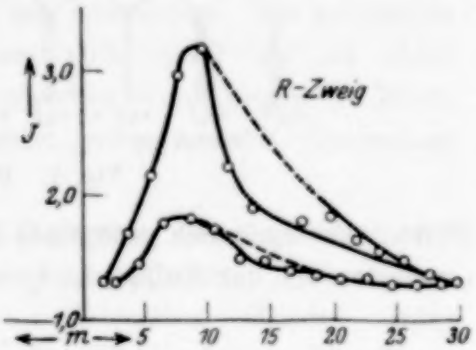


Fig. 7.

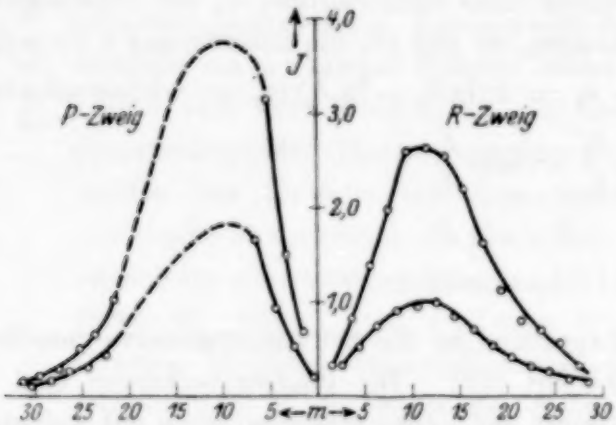


Fig. 6. Bande 3914.

Der Verlagerung der kurzwelligen Komponente gesellt sich also eine Intensitätsanomalie zu; die in ihrer Lage ungestörte langwellige Komponente weicht für die in Frage kommenden Glieder ebenfalls in bezug auf ihre Intensität vom geforderten Verlauf ab.

Das Nullinienspektrum. Die durch die Kombinationsbeziehungen festgelegte Zuordnung aller untersuchten Banden zu gleichen Anfangs-

[1]) R. Frerichs, l. c.
[2]) M. Schwan, Diss. Bonn 1922.

oder Endzuständen führt zu der Einordnung aller Kanten in folgendes Schema:

n_1	$n_2 = 0$	1	2	3	4	5	6	7
	3914	4278	4708	5228	—	—	—	—
0	25565,9	23391,3	21249,2	—	—	—	—	—
	3582	3884	4236	4651	5151	—	—	—
1	—	25762,9	23621,0	21511,4	—	—	—	—
	—	3563	3857	4199	4599	—	—	—
2	—	—	—	23830,1	—	—	—	—
	—	3299	3548	—	4167	4554	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	3296	—	—	—	4515	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	4485
5	—	—	—	—	—	—	—	—

Die nicht gemessenen Kanten sind (unter Voraussetzung der Gültigkeit des Deslandresschen Kantengesetzes) in das System eingeordnet. Den gemessenen Kanten sind die gefundenen Nullinien beigefügt.

Der intensivsten Bande 3914 ist in obiger Anordnung der Sprung $0 \rightarrow 0$ als häufigster zugewiesen[1]).

Wendet man das Kantenschema auf die Nullinien an, dann ergibt sich folgende Termdarstellung für das Nullinienspektrum:

$$\nu_0 = 25\,565{,}9 + (2398{,}2\,n_1 - 26{,}5\,n_1^2) - (2190{,}9\,n_2 - 16{,}3\,n_2^2).$$

In Tabelle 16 sind die aus dieser Darstellung errechneten Nullinien mit den gemessenen verglichen.

Tabelle 16.

n_1	n_2	Bande	gemessen	berechnet
0	0	3914	25 565,9	25 565,9
0	1	4278	23 391,3	23 391,3
0	2	4708	21 249,2	21 249,2
1	1	3884	25 763,0	25 763,0
1	2	4237	23 621,0	23 621,0
1	3	4651	—	21 511,4
2	3	4199	23 830,1	23 830,1

Die Nullinien wurden aus meist je 10 Gliedern des R- und P-Zweiges durch aufeinanderfolgende Differenzenbildung aus der Deslandresschen Interpolationsformel

$$\nu = a \pm bm + cm^2 \pm dm^3 + \cdots$$

für die Darstellung einer Bandenserie errechnet.

[1]) Kratzer, l. c.

Den Messungen in den Tabellen 2 bis 8 sind die aus der Deslandresschen Formel berechneten Linien in Spalte 4 beigefügt; bis zum zehnten Gliede stellt die Deslandressche Formel, bis zum Gliede der dritten Potenz entwickelt, die Linien genügend genau dar.

Nach W. Wien ist bekanntlich als Emissionsträger der negativen Stickstoffbanden das positiv geladene Stickstoffmolekül anzusehen. Vielleicht führt diese Kenntnis im Verein mit der genauen Analyse des Stickstoffspektrums und einem Vergleich mit den analog gebauten Banden des Cyans und Kupfers[1]) zu der Möglichkeit, Eindeutiges über den Bau des emittierenden Moleküls zu sagen. Das muß Aufgabe der Theorie sein.

Ich benutze diese Gelegenheit, um den Herren Konen, Mecke und Frerichs für ihren Rat und ihre Hilfe zu danken.

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **28**, 261, 1924.

Berichtigung

zu der Arbeit: „Die thermodynamische Invariante usw.“ [1]) von Witold Jazyna in Leningrad.

In der genannten Arbeit habe ich die Bemerkung gemacht: „Diese allgemeine theoretische Tatsache, die für kondensierende Systeme als richtig bekannt usf.“ Dieser Absatz ist durch den folgenden zu ersetzen.

„Diese Tatsache, die aus der allgemeinen Theorie folgt und für kondensierte Systeme durch Versuche von W. Nernst nachgewiesen ist, findet eine Erklärung in den neuesten Theorien [2]).

Leningrad, 3. November 1924.

[1]) ZS. f. Phys. **28**, 371, 1924.

[2]) Siehe z. B. W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 1918; A. Sommerfeld, Vorträge der Wolfskehl-Stiftung in Göttingen 1913.

Über magnetische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz[1]).

Von **Wilhelm Hanle** in Göttingen.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1924.)

1. Historisches über die magnetische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz und ihre Deutung als Zeemaneffekt. 2. Drehung der Polarisationsebene der Resonanzfluoreszenz von Quecksilber durch schwache magnetische Felder und Bestimmung der Lebensdauer des Anregungszustandes hieraus. 3. Versuche über Anregung der Resonanzfluoreszenz von Quecksilber mit Licht verschiedener Polarisationsart und -richtung.

R. W. Wood und A. Ellet[2]) haben gezeigt, daß bei Anregung der Resonanzfluoreszenz von Quecksilber durch linear polarisiertes Licht der Linie 2536,7 Å.-E. auch die Resonanzfluoreszenz fast vollkommen linear polarisiert ist. Der Polarisationsgrad der Resonanzfluoreszenz wird jedoch durch sehr schwache magnetische Felder (Größenordnung 1 Gauß) wesentlich verändert. Zum Beispiel tritt, wenn senkrecht zur Einstrahlrichtung beobachtet wird und die Kraftlinien des Feldes in der Beobachtungsrichtung liegen, schon bei einer Feldstärke von 2 Gauß völlige Depolarisation ein. Der Verfasser hat diese und ähnliche Resultate von Wood und Ellet zuerst als Zeemaneffekte gedeutet[3]), bei denen eine zu erwartende Aufspaltung vernachlässigbar klein ist gegenüber der Breite der Spektrallinien. Nachweisbar bleiben dann nur die für die Zeemaneffekte typischen Polarisationen. Diese mehr qualitative Deutung als Zeemaneffekt wurde neuerdings in verschiedenen Arbeiten von P. Pringsheim[4]), G. Joos[5]), G. Breit[6]) und E. Gaviola und P. Pringsheim[7]) weiter ausgebaut und, soweit die bisherige Genauigkeit der Versuche reicht, in gute Übereinstimmung mit der quantentheoretischen Deutung des Zeemaneffektes gebracht[8]). Jedoch machte die Deutung des hohen Polarisationsgrades beim Felde Null große Schwierigkeiten. Auf eine Erweiterung und Vertiefung der quantentheoretischen Behandlung des Problems,

---

[1]) Göttinger Dissertation.

[2]) R. W. Wood und A. Ellet, Proc. Roy. Soc. **103**, 396, 1923.

[3]) W. Hanle, Naturwissensch. **11**, 690, 1923.

[4]) P. Pringsheim, Ebenda **12**, 247, 1924; ZS. f. Phys. **23**, 324, 1924.

[5]) G. Joos, Phys. ZS. **25**, 130, 1924.

[6]) G. Breit, Phil. Mag. **47**, 832, 1924.

[7]) E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **25**, 367, 1924.

[8]) Siehe ferner A. E. Ruark, P. Foote und F. L. Mohler, Journ. Opt. Soc. Am. **7**, 415, 1923 und F. Weigert, Naturw. **12**, 38, 1924.

die, von Bohr[1]) ausgeführt und vermutlich unterdessen in den „Naturwissenschaften“ erschienen sein wird, wird weiter unten eingegangen.

Die vorliegende Arbeit gibt einige weitere experimentelle Beiträge zur Frage der Polarisation der Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers und ihre Beeinflussung durch Magnetfelder[2]). Als erster Punkt soll eine Drehung der Polarisationsebene der Resonanzfluoreszenz beschrieben werden, deren Auftreten man nach der im folgenden skizzierten klassischen Theorie des Zeemaneffektes zu erwarten hat.

Nach dieser besteht die Bewegung eines quasielastisch gebundenen Elektrons im Magnetfeld in einer Präzessionsbewegung um die Feldrichtung. Schwingt speziell das Elektron senkrecht zum Magnetfeld, so beschreibt es eine Rosette in einer zur Feldachse senkrechten Ebene.

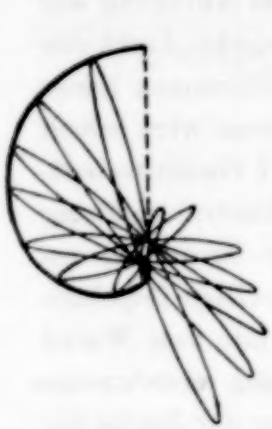


Fig. 1.

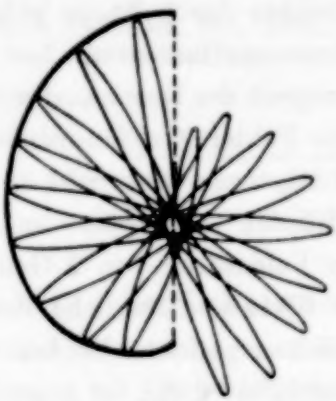


Fig. 2.

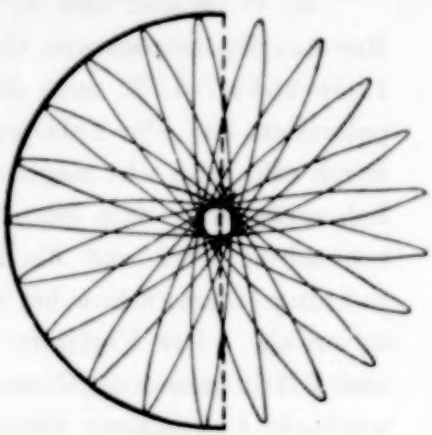


Fig. 3.

Infolge der Strahlungsdämpfung des Elektrons wird die Rosette mit der Zeit abklingen. Die sich für verschieden starke Felder ergebenden Verhältnisse sind in den Fig. 1 bis 3 dargestellt. Bei ganz schwachen Feldern ist die Umlaufszeit groß gegenüber der Halbwertszeit der Abklingung; z. B. kann die Amplitude der Schwingung nach einem Umlauf von 180^0 praktisch abgeklungen sein (Fig. 1). Bei wachsender Feldstärke wird die Rosettenbewegung immer vollständiger (Fig. 2). Wird endlich die Umlaufszeit klein gegenüber der Halbwertszeit der Abklingung, so wird ein Umlauf der Rosette beschrieben, wie bei einem ungedämpft schwingenden Elektron (Fig. 3). Wenn also das Fluoreszenzlicht in der Vertikalebene polarisiert ist, ist zu erwarten, daß es bei ganz schwachen

[1]) Der Inhalt der Arbeit wurde uns durch die Freundlichkeit von Herrn N. Bohr schon vorher zugänglich gemacht.

[2]) Der Hauptteil wurde in einer Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Hamburg am 22. Juni 1924 vorgetragen.

Feldern schwach depolarisiert und der polarisierte Anteil aus der Vertikalebene herausgedreht ist (Fig. 1), daß bei wachsender Feldstärke die Depolarisation und die Drehung der Schwingungsebene des polarisierten Anteils größer wird (Fig. 2) und bei noch höherer Feldstärke das Fluoreszenzlicht völlig depolarisiert ist (Fig. 3). Die mit wachsendem Magnetfeld schnell steigende Depolarisation wurde, wie oben erwähnt, von Wood und Ellet nachgewiesen. Es schien nun wichtig, zu untersuchen, ob auch eine Drehung der Polarisationsebene bei kleinen Feldstärken eintritt. Dies geschah mit folgender Versuchsanordnung:

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe Q von Heraeus, welche mit 220 Volt und 2,5 Amp. betrieben wurde. Durch einen Elektromagnet, welcher den Lichtbogen an die Wandung drückte, und durch

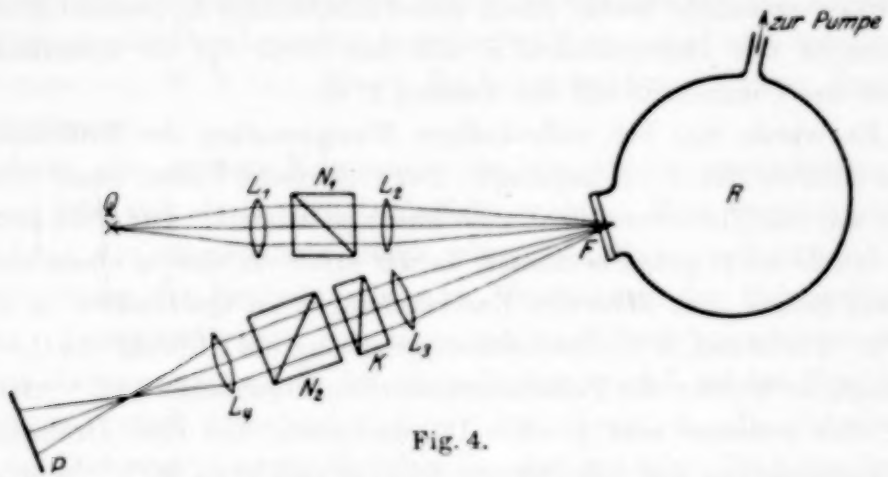


Fig. 4.

Anblasen mit Druckluft wurde eine Selbstumkehr der Resonanzlinie 2536,7 möglichst vermieden. Das Licht dieser Lampe wurde durch die Quarzlinse L_1 parallel gemacht, durch den ultraviolett durchlässigen Nicol N_1 polarisiert und durch die Linse L_2 auf das Resonanzgefäß R konzentriert. L_2 war aus Flußspat, da Linsen aus Quarzkristall wegen der Doppelbrechung und Drehung der Polarisationsebene im Quarz nicht zu gebrauchen waren. Das Resonanzgefäß bestand einfach aus einer Glaskugel mit einem Fenster aus dünnem, geschmolzenem Quarz und einem Ansatz, welcher über ein Dewargefäß zur Pumpe führte. Meist wurde bei einem Quecksilberdampfdruck gearbeitet, wie er bei Zimmertemperatur herrscht, also bei etwa 10^{-3} mm, manchmal auch bei einem Dampfdruck von $2 \cdot 10^{-4}$ mm, der der Temperatur von 0^0 entspricht. Das Resonanzgefäß befand sich im Mittelpunkt einer großen Spule in kardanischer Aufhängung, welche zur Kompensation des Erdfeldes diente, um den störenden Einfluß desselben auf die Polarisation der Resonanz-

fluoreszenz zu vermeiden. Die Kompensation wurde ballistisch nachgewiesen vermittelst des in einer Spule induzierten Stromes, die in zwei zueinander senkrechten Richtungnn drehbar war. Kompensiert wurde auf etwa $^1/_{100}$ Gauß genau. Die Untersuchung der Fluoreszenzstrahlung geschah durch einen Drehquarzkeil. Derselbe besteht bekanntlich aus einer Kombination von einem linksdrehenden und einem rechtsdrehenden Quarzkeil, welche senkrecht zur optischen Achse geschnitten sind und mit einem Nicol zusammen im polarisierten Licht Streifen zeigen, aus deren Intensität man auf die Stärke der Polarisation und aus deren Verschiebung man auf Drehungen der Polarisationsebene schließen kann. Als Marke diente ein auf der Kristallfläche angebrachtes Fadenkreuz. Beobachtet wurde in einem Winkel von etwa 20° zur Einstrahlrichtung [1]). Das Fluoreszenzlicht wurde durch eine Flußspatlinse L_3 parallel gemacht, durchsetzte den Drehquarzkeil K und den Nicol N_2; die Quarzlinse L_4 bildete das Fadenkreuz auf die Kamera P ab.

Es wurde nun bei vollständiger Kompensation des Erdfeldes mit linear polarisiertem Licht angeregt. Der elektrische Vektor stand vertikal. Dann war das Fluoreszenzlicht auch linear polarisiert. Der Polarisationsgrad wurde nicht genau bestimmt, da wir erfuhren, daß in einem anderen Institut gerade auch derartige Untersuchungen an Quecksilber im Gange sind [2]). Wurde nun in der Beobachtungsrichtung ein Hilfsfeld von 0,5 Gauß angelegt, so wurden die Polarisationsstreifen verwaschen und verschoben sich; dies bedeutet eine gewisse Depolarisation und eine Drehung der Polarisationsebene des polarisierten Anteiles (um etwa 20°). Wurde das Magnetfeld auf 1 Gauß erhöht, so wurden die Depolarisation und die Drehung noch größer. Bei 2 Gauß waren die Streifen kaum mehr zu erkennen, das Fluoreszenzlicht also nahezu vollständig depolarisiert. Wurde das Feld umgepolt, so fand bei den entsprechenden Feldstärken eine Drehung nach der anderen Seite statt. Auch war der Dreheffekt unabhängig von der Stellung des elektrischen Vektors des erregenden Lichtes. Der Drehungssinn entsprach dem Umlaufssinn der Präzessionsbewegung.

---

[1]) R. W. Wood und A. Ellet haben in einem Winkel von 90° beobachtet. Da aber bei diesem Versuch die Intensität und Polarisation des Fluoreszenzlichtes ohne Magnetfeld symmetrisch um die Vertikale verteilt ist, ist der Winkel zwischen Einstrahl- und Beobachtungsrichtung unwesentlich, wenn nur das nachher benutzte Magnetfeld in der Beobachtungsrichtung liegt.

[2]) In einer soeben erschienenen neuen Arbeit von Wood und Ellet (Phys. Rev. **24**, 243, 1924) wird wiederum der Polarisationsgrad der Quecksilberfluoreszenz ohne Magnetfeld zu 90 Proz. angegeben.

Die Messungen des Polarisationsgrades und der Drehung der Polarisationsebene bieten beide eine Möglichkeit, die Halbwertszeit der Abklingung (nach der Auffassung der Quantentheorie also die mittlere Verweilzeit; s. weiter unten) zu berechnen. Die erste Methode, welche infolge der Schwierigkeit, den Polarisationsgrad im ultravioletten Spektralgebiet genau zu messen, sehr fehlerhaft werden kann, benutzen auch Breit[1]) und Eldrige[2]). Die zweite Methode scheint auch für genauere Bestimmungen der Halbwertszeit der Abklingung geeignet zu sein. Die eigenen Messungen waren bisher mehr qualitativer Natur. Eine vorläufige Schätzung, aus der bei bekannter Feldstärke eintretenden Drehung, wo wegen der $^3/_2$normalen Aufspaltung auch das $^3/_2$fache der klassischen Präzessionsgeschwindigkeit eingesetzt wurde, ergibt 10^{-7} sec (Lebensdauer des $2\,p_2$-Zustandes des Quecksilbers), was mit den von Breit und Eldrige aus der Depolarisation berechneten Werten und auch mit direkten Messungen von W. Wien, die an Hg-Kanalstrahlen gewonnen sind, gut übereinstimmt.

Auch eine weitere Konsequenz der am Anfang entwickelten Auffassung läßt sich durch den Dreheffekt prüfen. Eine Verstärkung der Dämpfung der Resonatoren durch zugesetzte Gase muß nämlich eine Verminderung der Drehung und eine Verstärkung der Polarisation ergeben. Naturgemäß kann man einen solchen Effekt besonders stark bei solchen Gasen erwarten, die bei einem Zusammenstoß auf den Strahlungsprozeß sehr stark dämpfend wirken. Bei Gasen, die die Schwingung eines Oszillators sehr wenig dämpfen, ihn aber aus seiner Richtung drehen, würde dagegen nur eine Verstärkung der Depolarisation zu erwarten sein. Letztere Eigenschaft haben vor allem die Edelgase [s. Wood[3]), sowie die demnächst erscheinende Dissertation von K. Donat], während Wasserstoff, wie eben dort sich ergeben hat, sehr stark die Fluoreszenz auslöscht. Die Resultate der Versuche entsprachen der Erwartung. Bei Zusatz von Argon wurden die Streifen sehr verwaschen, wenn der Druck des zugesetzten Gases 2 mm betrug, was Depolarisation bedeutet. Bei Zusatz von Wasserstoff dagegen verschoben sich die Streifen im Sinne einer teilweisen Aufhebung der Drehung und wurden gleichzeitig schärfer, was eine Vergrößerung der Polarisation bedeutet. Wegen der größeren Lichtschwäche des Fluoreszenzlichtes bei Wasserstoffzusatz mußte, damit man sich über die Schärfe der Streifen nicht täuschte, entsprechend länger

[1]) G. Breit, Phil. Mag. **47**, 832, 1924.
[2]) J. A. Eldrige, Phys. Rev. **23**, 772, 1924.
[3]) R. W. Wood, Phil. Mag. **44**, 1107, 1922.

exponiert werden, so daß die Schwärzung mit und ohne Gaszusatz gleich wurde. Bei Argonzusatz, wo eine äußerst schwache Auslöschung, dagegen eine starke Druckverbreiterung der Absorption die Fluoreszenz der Resonanzlinie anwachsen läßt, wurde entsprechend kürzer belichtet.

Das Experiment hat also die Voraussagen der Theorie bestätigt. Nun haben wir aber in unseren Überlegungen so getan, als ob ein einmal angestoßenes Elektron gedämpft ausschwingt. In Wirklichkeit vollführt es erzwungene Schwingungen im Strahlungsfeld. Da das Elektron jedoch wegen seiner Dämpfung nicht nur auf seine Eigenfrequenz, sondern auch auf benachbarte Frequenzen entsprechend schwächer anspricht, ergibt dieser Fall praktisch ganz das gleiche Verhalten, wie es oben an dem frei ausschwingenden Elektron skizziert wurde.

Nachdem sich somit gezeigt hat, daß die Folgerungen der klassischen Theorie vollkommen erfüllt sind, fragt es sich, wie diese Erscheinungen in der Quantentheorie wiedergegeben werden. Die Quantentheorie setzt an Stelle eines schwingenden Elektrons den Übergang von angeregten Zuständen in nicht angeregte Zustände. An die Stelle der Dämpfung tritt die mittlere Lebensdauer der Anregungszustände und an die Stelle der Stoßdämpfung die Wirkung der Stöße zweiter Art. Die Quantentheorie vermag sogar für die verschiedenen Wirkungen des Gaszusatzes von Argon bzw. Wasserstoff anschaulichere Bilder zu setzen als die klassische Theorie. Statt daß wir bei bekannter Feldstärke aus dem Depolarisationsgrad oder dem Betrag der Drehung der Polarisationsebene einen Schluß auf die Dämpfung machen, ergibt sich aus der Quantentheorie die mittlere Lebensdauer des Anregungszustandes. So weit bietet es keine Schwierigkeiten, die klassische Deutung durch eine quantentheoretische zu ersetzen. Dagegen werden wir durch das Experiment gezwungen, in einem anderen Punkte ergänzende Annahmen zur Quantentheorie zu machen, da sonst Schwierigkeiten entstehen.

Es besteht nämlich noch ein anderer sehr wesentlicher Unterschied zwischen klassischer Theorie und Quantentheorie. Die Aufspaltung in mehrere Spektrallinien beim Zeemaneffekt wird nicht mehr als durch die komplizierte Bewegung eines einzigen Oszillators entstanden angesehen, die man nach mathematischen Methoden in verschiedene Frequenzen zerlegen kann, sondern die verschiedenen Frequenzen werden von verschiedenen Atomen ausgesandt, die sich durch ihren Energiegehalt ($h\nu$-Beziehung) und ihre Einstellung in bezug auf die Feldachse (Richtungsquantelung) unterscheiden. Für größere Magnetfelder und dadurch bewirkte größere Aufspaltung sind diese beiden von der Quantentheorie geforderten Be-

hauptungen erwiesen. Erstere dadurch, daß man, was allerdings nur für natürliche Aufspaltung (Dubletts) gezeigt wurde, nur eine Linie erhält, wenn man den Atomen die zur Emission dieser Linie nötige Energie zuführt (sowohl durch Elektronenstoß als auch durch Lichtanregung). Die zweite Behauptung ist durch die Ablenkung von Atomstrahlen durch Stern und Gerlach eindeutig bewiesen. In unserem Falle sollten beim longitudinalen Zeemaneffekt der Quecksilberlinie 2536,7 zwei zirkular polarisierte Komponenten (σ-Komponenten) von etwas verschiedener Frequenz von zwei verschiedenen Atomen ausgesandt werden. Um die Drehung der Polarisationsebene zu erhalten, müßte man dann ein Zusammenwirken der zirkular polarisierten Emissionen zweier Atome annehmen, die in einem mittleren Abstand voneinander sich befinden, der groß ist gegenüber einer Wellenlänge. Hieran ist schlechterdings nicht zu denken. Es bleibt daher nur die Annahme, daß bei den kleinen Feldstärken weder die Richtungsquantelung noch die energetische Aufspaltung der angeregten Atome in zwei Terme vollkommen bestehen geblieben ist. Wir kommen vielmehr zu dem Schluß, daß man gezwungen ist, einen speziellen Übergang von richtungsgequantelten und damit energetisch verschiedenen Atomen für starke Magnetfelder zu nicht richtungsgequantelten Atomen beim Feld Null anzunehmen. Dieses Resultat steht somit im Widerspruch zu der gewöhnlichen Annahme, daß auch beim Feld Null die Richtungsquantelung vollkommen bestehen bleibt und nur die Aufspaltung Null wird.

Über die Art dieses von uns beobachteten allmählichen Verschwindens der Richtungsquantelung und die überdies nahezu 100 Proz. betragende Polarisation bei Ausschluß äußerer Felder hat Bohr nun neuerdings in einer Zuschrift an die „Naturwisenschaften“ spezielle Vorstellungen entwickelt. Sie laufen, soweit das hier besprochene Phänomen in Frage kommt, darauf hinaus, daß Richtungsquantelung, d. h. Quantelung einer durch das Magnetfeld neu hinzukommenden Periode, erst einen Sinn hat, wenn diese Periode klein ist gegen die mittlere Lebensdauer des Anregungszustandes. In dem Gebiet, in dem die Periode gleich oder kleiner als die mittlere Lebensdauer wird, muß eine Entartung eintreten, und wenn die Feldstärke Null geworden ist, d. h. die Periode unendlich lang ist, haben wir ein vollkommen entartetes System vor uns. Im Übergangsgebiet wird die Richtungsquantelung unscharf, d. h. die Richtung der Atomachsen statistisch in gewissen Winkeln um die bei vollkommener Richtungsquantelung ausgezeichnete Richtung verteilt. Dieser Übergang vom nicht entarteten zum entarteten System ist es, der hier beobachtet wird.

Bei Gelegenheit des oben erwähnten Vortrages des Verfassers hatte Herr H. A. Kramers aus Kopenhagen, den wir auch in einigen anderen Punkten für seinen Rat herzlich zu danken haben, uns auf die Notwendigkeit hingewiesen, sicherzustellen, daß der beobachtete Dreheffekt nicht etwa ein Faradayeffekt des Quecksilberdampfes im Gebiet seiner Eigenschwingung sei. Dies war um so notwendiger, als Gerlach und Schütz[1]) bei Natriumdampf einen solchen Faradayeffekt mit großer Deutlichkeit in der Umgebung der *D*-Linien in Absorption erhalten haben. Es wurde daher viel Mühe darauf verwandt, festzustellen, ob tatsächlich auch hier ein Faradayeffekt vorliegt. Um das Resultat vorwegzunehmen, hat sich erwiesen, daß dies nicht der Fall ist. Wegen der Wichtigkeit dieser Entscheidung sollen die diese Resultate ergebenden Experimente hier besprochen werden.

Der Faradayeffekt besteht bekanntermaßen in der Drehung der Polarisationsebene durch ein Magnetfeld beim Durchgang des Lichtes durch einen dispergierenden Körper. Daher verläuft rechts und links von der Absorptionslinie die Drehung im gleichen Sinne wie die Larmorpräzession beim Zeemaneffekt, im Kern der Linie erfolgt die Drehung im umgekehrten Sinne. Schon dieses Kriterium machte es unwahrscheinlich, daß ein Faradayeffekt vorliegt, da bei der Resonanzfluoreszenz hauptsächlich der Kern der Linie wirkt und die beobachtete Drehung im Sinne der Präzessionsbewegung erfolgte. Typisch für den Faradayeffekt ist ferner, daß die Drehung des Lichtes zunimmt proportional mit der Länge des im Felde durchlaufenen Weges. Im Gegensatz hierzu tritt unser Dreheffekt in voller Stärke auf, sobald das Resonanzgefäß sich im longitudinalen Magnetfeld befindet, ganz unabhängig davon, wie lang der Weg war, den das erregende Licht im Magnetfeld zurückgelegt hat, und unabhängig auch davon, wie weit der Weg ist, den das Fluoreszenzlicht im Magnetfeld zurückgelegt hat, ehe es zur Beobachtung gelangte. Diese beiden Resultate ergeben sich aus folgenden Versuchen.

Zwischen Lichtquelle und das in der oben beschriebenen Weise angebrachte Resonanzgefäß wurde ein Absorptionsgefäß aus Quarz gebracht, das bis auf den Dampfdruck des Quecksilbers ausgepumpt wurde; derselbe wurde zwischen 10^{-3} und $2 \cdot 10^{-4}$ mm variiert. Das Absorptionsgefäß wurde in ein longitudinales Magnetfeld gebracht, dessen Feldstärke zwischen einigen Zehntel bis 100 Gauß variiert wurde. Die Länge des Absorptionsrohres betrug 2 cm. Dann trat der Dreheffekt bei der im

[1]) W. Gerlach u. W. Schütz, Naturwissensch. **11**, 637, 1923.

Resonanzgefäß angeregten Fluoreszenz nur auf, wenn das Resonanzgefäß selbst im Magnetfeld war. Ob das Absorptionsgefäß im Magnetfeld war oder nicht, war für seine Größe vollkommen gleichgültig. Auch eine Vertauschung der Reihenfolge von Resonanz- und Absorptionsgefäß im Strahlengang ergab dieselbe Unabhängigkeit des Dreheffekts von dem Magnetfeld, in welchem sich das Absorptionsgefäß befand.

Es gelang auch nicht, den Faradayeffekt der Linie 2536,7 Å derart nachzuweisen, wie es Gerlach und Schütz[1]) für die *D*-Linien ausgeführt haben, obgleich eine Wiederholung der Gerlach-Schützschen Versuche für die *D*-Linien ihr Resultat vollkommen bestätigte. Offenbar ist wegen des etwa 50mal geringeren Absorptionskoeffizienten für die Strahlung 2536,7 der Faradayeffekt viel kleiner als der für die *D*-Linien im Natrium.

Der Beweis, daß es für den Dreheffekt gleichgültig war, welchen Weg das Fluoreszenzlicht im Magnetfeld zurücklegte, wurde folgendermaßen geführt. Als Resonanzlampe diente ein Rohr aus geschmolzenem

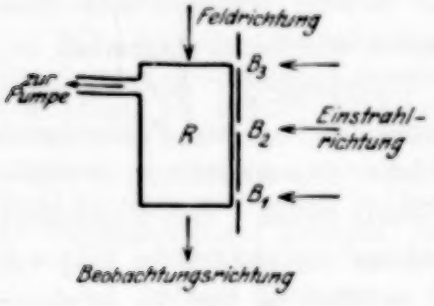


Fig. 5.

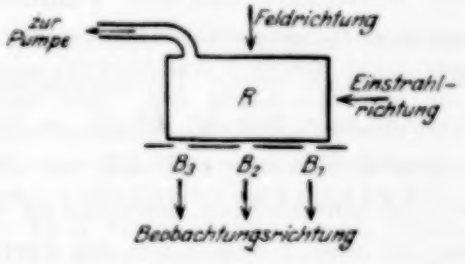


Fig. 6.

Quarz mit planen Endflächen von 3 cm Länge. Feldrichtung, Einstrahlrichtung und Beobachtungsrichtung mögen aus Fig. 5 hervorgehen. Ein Vorteil dieser Anordnung ist, daß man die Möglichkeit hat, mit unpolarisiertem Licht anzuregen, wodurch man sehr an Intensität gewinnt. [Expositionsdauer einige Sekunden statt einer Viertelstunde[2])]. Der beobachtete Dreheffekt war unabhängig davon, ob bei B_1, B_2 oder B_3 durch Blenden bestrahlt wurde. Fig. 6 zeigt die Vertauschung von Einstrahlrichtung und Beobachtungsrichtung. Die Versuche mit dieser Anordnung

[1]) W. Gerlach u. W. Schütz, Naturwissensch. **11**, 637, 1923.

[2]) Die mit Kanadabalsam gekitteten Nicols absorbieren das ultraviolette Spektralgebiet vollständig. Man muß daher Nicols mit einer Luftschicht (Foucaultsche oder Glansche Prismen) benutzen, welche indessen immer noch stark absorbieren und einen gut parallelen Strahlengang erfordern, da sonst die Polarisation keine vollständige wird, und wegen ihrer Dimensionen das Öffnungsverhältnis der Linsen nicht voll auszunutzen gestatten.

ergaben das obige Resultat. Somit ist die beobachtete Drehung in der oben ausgeführten Weise zu verstehen.

Die vorliegende Arbeit muß wegen des merkwürdigen Resultats naturgemäß ergänzt werden durch weitere Untersuchungen der Fluoreszenz an anderen einatomigen Metalldämpfen. Es ist speziell geplant, Natrium weiter zu untersuchen, da es wegen seines anomalen Zeemaneffekts (Aufspaltung des Normalzustandes im Magnetfeld) besonders interessante Resultate verspricht [1]).

Ein weiterer Punkt, der hier untersucht wurde, bezieht sich auf einen Versuch von Wood und Ellet, der bei ihnen quantitative Abweichungen gegen die entwickelten theoretischen Anschauungen ergeben hatte. Wood und Ellet haben die Resonanzfluoreszenz mit linear polarisiertem Licht angeregt und senkrecht zur Schwingungsebene beobachtet. In einem vertikal oder horizontal stehenden Felde war die Resonanzfluoreszenz linear polarisiert. Stand das Magnetfeld schief zur Vertikalen, so war die Polarisation unvollständig und verschwand, wenn der Winkel zwischen der Vertikalen und der Feldrichtung 45° betrug, während sich nach unseren theoretischen Überlegungen 54° ergibt, wie leicht einzusehen ist. Wenn auch diese Unstimmigkeit durch Ungenauigkeit der Versuche bedingt sein konnte, schien es doch wünschenswert, diesen Punkt durch genauere Messung aufzuklären. Es wurde daher eine Anordnung gewählt, welche eine sichere Bestimmung dieses Winkels zuließ. Das Magnetfeld lag bei allen Versuchen in der Vertikalen, während der elektrische Vektor E des Primärstrahls gedreht wurde. Stand E vertikal, so war die in einem Winkel von 20° zur Einfallsrichtung beobachtete Fluoreszenzstrahlung ebenfalls in der Vertikalebene linear polarisiert. Wurde E allmählich bis zu einer Winkelstellung von 50° zur Vertikalen gedreht, so blieb die Polarisationsebene des Fluoreszenzlichtes erhalten, während der Polarisationsgrad immer kleiner wurde. Stand E andererseits horizontal, so war die Fluoreszenzstrahlung in der Horizontalebene polarisiert und blieb in dieser Ebene polarisiert unter Änderung des Polarisationsgrades, wenn E bis zu einem Winkel von 60° zur Vertikalen aus der Horizontalstellung herausgedreht wurde. Da das Minimum der Polarisation immer zwischen 50 und 60° lag und der Sprung der Polarisationsebene des polarisierten Anteils aus der Vertikalebene in die Horizontalebene stets

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Unterdessen hat Heisenberg die Bohrschen Anschauungen auf die komplizierteren Zeemanaufspaltungen bei Na ausgedehnt und uns freundlicherweise seine Resultate schon vor der Publikation zugänglich gemacht; es sei deshalb hier auf diese Arbeit hingewiesen.

in der Nähe von 45° erfolgte, darf man die Folgerung unserer Auffassung bestätigt und die Diskrepanz mit dem Experiment als beseitigt ansehen.

Schließlich wurden Versuche mit Anregung durch elliptisch polarisiertes Licht gemacht. Zu diesem Zweck wurde in den Primärstrahlengang zwischen Nicol und Flußspatlinse ein Soleil-Babinet gebracht, welcher zur Erzeugung elliptisch polarisierten Lichtes diente. Die beiden Quarzkeile des Soleil waren gegeneinander verschiebbar, wodurch die Elliptizität des Lichtes im Primärstrahlengang geändert werden konnte [1]). Zur Analyse der Elliptizität des Fluoreszenzlichtes wurde der Drehquarzkeil im Sekundärstrahlengang durch ein Babinet ersetzt. Beobachtet wurde wiederum in einem Winkel von 20° zur Einstrahlrichtung. Eine weitere Verkleinerung dieses Winkels war wegen technischer Schwierigkeiten nicht möglich. Zuerst wurde ohne Magnetfeld (und natürlich bei Kompensation des Erdfeldes) mit beliebigem elliptischen Licht angeregt; dann war das Fluoreszenzlicht auch elliptisch polarisiert, und zwar von derselben Elliptizität wie das einfallende Licht. Änderte man die Elliptizität

---

[1]) Es mag hier eine Schwierigkeit beim Arbeiten mit Soleil und Babinet im ultravioletten Spektralgebiet besprochen werden. Bekanntlich bestehen beide aus Quarzkeilen, die parallel zur Achse geschnitten sind. Ein genau senkrecht zur Kristallfläche und damit auch senkrecht zur optischen Achse der Kristalle laufender Lichtstrahl erleidet dann nur eine Doppelbrechung. Ein etwas schief einfallender Strahl hingegen wird infolge der Rotationsdispersion des Quarzes auch eine Drehung der Polarisationsebene erfahren. Dieselbe ist klein für sichtbares Licht, jedoch sehr groß für ultraviolettes Licht (145° pro Millimeter Schichtdicke für parallel der Achse laufende Lichtstrahlen der Linie 2536,7). Für Strahlen, die einen Winkel α mit der Normalen der Kristallfläche bilden, wird die Drehung also $145^0 \sin \alpha$ pro Millimeter Schichtdicke. Die Strahlen sind nun nur dann vollständig parallel, wenn (siehe die Anordnung auf S. 95) erstens die Lichtquelle genau im Brennpunkt der ersten Linse steht und zweitens die Ausdehnung der Lichtquelle klein ist bzw. die Brennweite der ersten Linse sehr groß ist. Das erstere ist durch genaue Justierung zu erreichen, dem letzteren sind gewisse Grenzen gesetzt, da die Gesamthelligkeit mit dem Quadrat des Durchmessers der Lichtquelle oder, was auf dasselbe hinauskommt, mit dem Quadrat der Brennweite der ersten Linse abnimmt. Bei unseren Versuchen betrug der Durchmesser der Blende an der Lichtquelle 2 mm, die Brennweite der ersten Linse 8 mm. Die Schichtdicke des uns zur Verfügung stehenden Soleils war 5 mm. Die von dem Rande der Blende ausgehenden Lichtstrahlen erfuhren dann eine Drehung ihrer Polarisationsebene um etwa 10°. Dieselben Schwierigkeiten sind bei der Analyse des elliptischen Lichtes durch einen Babinet zu überwinden. Wir benutzten als Babinet einen einzigen sehr dünnen Keil (etwa 0,5 mm dick in der Mitte), infolgedessen war die Drehung der schief einfallenden Strahlen nicht so sehr groß, wie beim Soleil im Primärstrahlengang. Beim Arbeiten mit dem Drehquarzkeil ist weniger Vorsicht nötig, da zwar schief einfallende Strahlen hier außer der Drehung der Polarisationsebene noch eine Doppelbrechung erfahren, dieselbe jedoch viel geringer ist als die Drehung beim Soleil und Babinet.

desselben durch Verschieben der Keile des Soleil gegeneinander, so änderte sich die Elliptizität des Fluoreszenzlichtes in derselben Weise. War das eine zirkular polarisiert, so war es auch das andere. Ein Magnetfeld von einigen Gauß in der Beobachtungsrichtung beeinflußte die Fluoreszenz folgendermaßen: Bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht war das emittierte Licht wiederum zirkular polarisiert. Bei Anregung mit linear polarisiertem Licht war es völlig depolarisiert. Bei Anregung mit elliptischem Licht beliebiger Phasendifferenz war es teils zirkular polarisiert, teils depolarisiert. Im ersten Falle wird nur eine der zirkularen Komponenten der Zeemanaufspaltung angeregt und infolgedessen wiederum zirkulares Licht emittiert. Im zweiten Falle werden nach unseren früheren Überlegungen zwei links und rechts polarisierte Schwingungskomponenten erregt, welche zusammen depolarisiertes Licht emittieren. Im dritten Falle kann man sich das elliptische Licht zusammengesetzt denken aus einem zirkularen Anteil, der bei dem Fluoreszenzakt zirkular polarisiert bleibt, und einem linearen Anteil, welcher hierbei depolarisiert wird. Die Beobachtungen ohne Magnetfeld sind klassisch durch das Mitschwingen elliptischer Resonatoren zu verstehen. Ihre quantentheoretische Deutung unter Zuhilfenahme der neuen Anschauung von Bohr ist in der Entartung der Systeme bei fehlendem oder sehr schwachem Magnetfeld zu suchen, welche Phasenbeziehungen zwischen π und σ Komponenten zur Folge hat und daher bewirkt, daß elliptisches Licht bei der Reemission sich immer wieder zu Licht derselben Elliptizität zusammensetzt.

Die Bedeutung der Versuche über Anregung mit zirkularem Licht im Magnetfeld liegt darin, daß, während vorher mit beiden σ-Komponenten (d. h. in unserem Falle mit linear polarisiertem Licht, das man sich in zwei zirkular polarisierte Komponenten zerlegt denken kann) angeregt worden war, hier nur mit einer Komponente angeregt und, wie zu erwarten war, wiederum nur die eine Komponente in Reemission beobachtet wurde. Dies gilt natürlich nur so lange, als keine wesentlichen Störungen durch Stöße vorliegen.

Die hier ausgeführten Versuche waren im wesentlichen im Juli dieses Jahres abgeschlossen; der Versuch ihrer theoretischen Deutung verzögerte die Publikation bis jetzt. Unterdessen sind außer der oben genannten theoretischen Arbeit von Bohr weitere Arbeiten über dasselbe Thema erschienen, eine größere experimentelle Publikation von Wood und Ellet[1]), in welcher die von ihnen vor einem Jahr veröffentlichten Versuche näher

[1]) R. W. Wood u. A. Ellet, Phys. Rev. **24**, 243, 1924.

ausgeführt werden, und eine theoretische Publikation von Eldrige[1]), in welcher dieser anscheinend ohne Kenntnis der meisten eingangs erwähnten Publikationen die Experimente von Wood und Ellet nochmals vom Standpunkt der klassischen Theorie aus diskutiert, unter anderem aus ihr auch den Dreheffekt voraussagt und in einer Fußnote mitteilt, daß Wood im Juli dieses Jahres diesen Dreheffekt auch beobachtet hat. Nähere Ausführungen werden von Eldrige nicht gemacht; er weist nur am Ende seiner Arbeit kurz darauf hin, daß die quantentheoretische Deutung des Dreheffektes Schwierigkeiten verursacht.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die mit linear polarisiertem Licht angeregte Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers durch ein Magnetfeld nicht nur depolarisiert wird, sondern daß auch die Polarisationsebene durch ein Magnetfeld gedreht wird. Dieser Effekt ist kein Faradayeffekt. Seine quantentheoretische Deutung wird diskutiert.

Die Versuche von Wood und Ellet werden in einer Hinsicht, wo eine Abweichung gegen die Theorie vorzuliegen schien, ergänzt.

Es werden Untersuchungen über Anregung der Resonanzfluoreszenz mit elliptisch polarisiertem Licht beschrieben.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter dauernder Mitwirkung von Herrn Prof. Franck, dem ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen möchte, im Zweiten Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Zu besonderem Dank sind wir auch dem Elektrophysik-Ausschuß verpflichtet, welcher die Mittel zur Beschaffung einiger notwendiger Apparate bewilligt hat.

Göttingen, den 29. Oktober 1924.

---

[1]) Eldrige, Phys. Rev. **24**, 234, 1924.

Über die Gleit- und Verzweigungsflächen einiger Gleichgewichtszustände bildsamer Massen und die Nachspannungen bleibend verzerrter Körper.

Von **A. Nádai** in Göttingen.

Mit 33 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Oktober 1924.)

Für einige Gleichgewichtszustände vollkommen bildsamer Massen werden die Spannungsverteilungen und die Gleitflächen ermittelt. Wenn die Gleitflächen eine umhüllende Fläche besitzen, oder wenn zum mindesten eine Schar aus einem System äquivalenter Gleitflächen eine umhüllende hat, bildet diese eine Verzweigungsfläche des Spannungszustandes, längs deren zwei verschiedene Bereiche desselben aneinander grenzen. Für beide Bereiche bildet die umhüllende Fläche eine natürliche Grenze der bildsamen Masse. Es werden die Spannungszustände aufgestellt, deren Verzweigungsflächen aus zwei Ebenen, aus einem Zylinder und aus zwei koaxialen Zylindern gebildet werden. Für die koaxialen Kegel wird die Rechnung angedeutet. — Einige Beobachtungen zur Entstehung des Verschiebungsbruches. Unterscheidung der Nachspannungen des Kleingefüges von den Eigenspannungssystemen, deren Bezirke Abmessungen besitzen, die mit den Dimensionen des Körpers vergleichbar sind.

1. Man ist bestrebt, die bildsamen Formänderungen und die Bruchspannungen und -formen beanspruchter Körper auf die Elementarvorgänge im einheitlichen Kristall und im Haufwerk der Kristallite zurückzuführen. Anderseits ist man bemüht, die mechanischen Bedingungen, das sind die Grenzspannungszustände, aufzusuchen, die für den Eintritt eines plastischen Zustandes oder eines Bruches maßgebend sind. Es hat an Versuchen nicht gefehlt[1]), die Gleichgewichtszustände und die langsamen Bewegungen im bildsamen Zustand der Körper und vor allem bei den langsamen Fließvorgängen der dehnbaren Metalle von einem mechanischen Standpunkt aus zu beschreiben. Man wird trachten, an Hand der mechanischen Modelle solcher Stoffe[2]) um einen weiteren Schritt voranzukommen. Unter gewissen, einschränkenden Voraussetzungen soll versucht werden, hier für einen vollkommen bildsamen Stoff Aussagen über die Spannungs-

---

[1]) de St. Venant, M. Lévy und Boussinesq (Todhunter und Pearson, A history of the theory of elasticity. Cambridge, University Press, 1893, Vol. II, Part I, S. 165.)

[2]) Otto Mohr, ZS. d. V. d. Ing. 1900, S. 1524 oder Ges. Abhandlungen, Berlin 1906, S. 204. A. Haar und v. Kármán, Göttinger Nachr., math.-phys. Klasse 1909, S. 204. R. v. Mises, ebenda 1913. L. Prandtl, ebenda 1920, S. 74 und ZS. f. angew. Math. u. Mech. **1**, 15, 1921 und H. Hencky, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **3**, 241, 1923 und **4**, 323, 1924.

verteilungen solcher Massen und über einige charakteristische Eigenschaften ihrer Gleichgewichtszustände zu machen.

Von den beiden Merkmalen des festen Aggregatzustandes der Materie, nämlich der mittleren, geordneten Lagerung ihrer Elementarteilchen (im ganzen Körper bzw. in seinen kleinen Teilen einheitlicher Beschaffenheit) und der Fähigkeit der festen Körper, Drucken von verschiedener Größe in verschiedenen Richtungen widerstehen zu können, braucht für unseren Zweck nur das letztere herangezogen zu werden. Zur Verfolgung der langsamen Fließvorgänge, die noch als Gleichgewichtszustände angesehen werden können, hat sich als fruchtbar erwiesen, einen bildsamen Stoff zu betrachten, in dessen Elementen die größte Schubspannung einen unveränderlichen Wert besitzt[1]). In den von uns herausgegriffenen Gleichgewichtsfällen wird diese Eigenschaft zusammen mit den Gleichgewichtsbedingungen ausreichen, um die Verteilungen der Spannungen angeben zu können. Die Stabilität der Zustände wird hier mit Ausnahme des unter 4 besprochenen Falles (Entstehung einiger Bruchflächen) nicht geprüft. Auch soll nicht untersucht werden, welche weiteren Hilfsmittel heranzuziehen wären, um in den allgemeineren Fällen zu den stabilsten Spannungsverteilungen gelangen zu können. Im übrigen wird vom plastischen Körper vorausgesetzt, daß seine spezifischen Dehnungen und Schiebungen nur klein gegen die Einheit und die Verschiebungen der einzelnen Körperpunkte nicht mit den Körperabmessungen vergleichbar sind. Die Annahme einer Plastizitätsbedingung $\tau_{max} = k = \text{konst}$ (τ Schubspannung) ist also auch gleichbedeutend mit der einfachsten Annahme, daß die bleibenden Formänderungen noch unabhängig von den Spannungen zunehmen. Wir verzichten damit auf die Möglichkeit einer Wiedergabe jener ausgesprochen elastisch-plastischen Vorgänge im Kleingefüge, deren Wirkung in der Formänderungsspannungskurve in einem stärker oder schwächer gekrümmten Übergangsbogen von der Hooke-

[1]) Auf Grund gewisser Beobachtungen, welche weiter unten von uns zur Erklärung des Verschiebungsbruches beim Druckversuch spröder Körper herangezogen werden sollen, hat L. Prandtl [„Über die Härte plastischer Stoffe", Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1920, S. 74 und „Über die Eindringungsfestigkeit (Härte) plastischer Baustoffe und die Festigkeit von Schneiden", ZS. f. ang. Math. u. Mech. **1**, 15, 1921] die Bedingungen für den Eintritt eines plastischen Zustandes allgemeiner gefaßt, indem er von der Otto Mohrschen Darstellung (a. a. O.) der Spannungs- und Grenzzustände Gebrauch machte. Seine Plastizitätsbedingung umfaßt auch jene Fälle, in denen der Widerstand gegen eine bleibende Gestaltänderung merklich vom Druck abhängt, der auf den Gleitflächen lastet. Der St. Venantsche spezielle plastische Körper ist in ihm als Sonderfall mit eingeschlossen.

schen Geraden in die Fließkurve bei den vielkristallinen Metallen sich zu äußern pflegt. Wegen der Beschränkung auf kleine Formänderungen braucht auch die sogenannte Verfestigung des Materials nicht berücksichtigt zu werden, deren Wirkung sich erst bei den starken Formänderungen bemerkbar macht. Unsere Voraussetzungen dürften z. B. für das nur wenig über seine Fließgrenze beanspruchte, weiche Eisen (unter gewöhnlichen Temperaturen) zutreffen.

Da die Verfestigung bei höheren Temperaturen merklich an Einfluß verliert, scheint es auch, daß der vollkommen plastische Körper für die Beschreibung der für die Technik wichtigen Vorgänge bei der Warmformgebung des Flußeisens eine Bedeutung haben wird[1]).

2. In einem ebenen Spannungszustande sind die beiden Normalspannungen σ_x, σ_y und die Schubspannung τ durch die Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau}{\partial y} = 0, \qquad \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau}{\partial x} = 0 \tag{1}$$

und die Plastizitätsbedingung

$$(\sigma_x - \sigma_y)^2 + 4\tau^2 = 4k^2 = \text{konst} \tag{2}$$

verbunden. Die letzte Gleichung besagt, daß die größte Schubspannung $\sqrt{\frac{(\sigma_x - \sigma_y)^2}{4} + \tau^2}$ in einem plastischen Zustand an allen Stellen x, y im Innern der gespannten Masse einen unveränderlichen Wert k besitzt. Die Konstante k ist die Fließgrenze des Materials für reinen Schub:

$$\sigma_x = \sigma_y = 0, \quad \tau = k^2). \tag{3}$$

[1]) In der letzten Zeit sind einige Beobachtungen bekannt geworden, aus denen hervorzugehen scheint, daß selbst für ein dehnbares Metall, wie es das weiche Eisen unter gewöhnlicher Temperatur ist, die beobachteten Spannungen an der Fließgrenze für die verschiedenen Spannungszustände (Über die verschiedenen Festigkeitstheorien vgl. A. Föppl, Vorl. über techn. Mechanik **5**, oder A. u. L. Föppl, „Drang und Zwang", 2. Aufl., **1**, 40) nicht der einfachen Plastizitätsbedingung τ_{max} = konst genügen. Wir behalten uns vor, auf diesen Punkt zurückzukommen.

[2]) Wie bereits de St. Venant bemerkt hat, kann den drei Gleichungen (1) und (2) genügt werden, wenn man die Spannungskomponenten aus einer Spannungsfunktion F wie folgt

$$\sigma_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y^2}, \quad \sigma_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}, \quad \tau = -\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}$$

ableitet und diese letztere nach (2) aus der partiellen Differentialgleichung

$$(F_{yy} - F_{xx})^2 + 4F_{xy}^2 = 4k^2$$

bestimmt. Fügt man zu einer Lösung dieser Gleichung noch die Funktion $F' = \frac{c}{2}(x^2 + y^2)$ hinzu, so genügt auch $F + F'$ der Gleichung: die Über-

Der Plastizitätsbedingung (2) kann genügt werden, wenn man für

$$\tau = k \sin \psi, \quad \sigma_x - \sigma_y = \pm 2 k \cos \psi \tag{4}$$

setzt, unter ψ eine Funktion der Koordinaten verstanden. Nach dieser Schreibweise müssen sich die drei Spannungskomponenten in der Form darstellen lassen

$$\sigma_x = \sigma \pm k \cos \psi, \quad \sigma_y = \sigma \mp k \cos \psi, \quad \tau = k \sin \psi, \tag{5}$$

wo der Mittelwert $\sigma = \frac{\sigma_x + \sigma_y}{2}$ der Normalspannungen ($-\sigma$ ist im Gebiete der Druckspannungen der mittlere Druck) eine weitere Funktion der Koordinaten ist. Da der Tangens des doppelten Winkels β, den die eine oder die andere Hauptspannung mit der positiven x-Achse einschließt,

$$\operatorname{tg} 2\beta = \frac{2\tau}{\sigma_x - \sigma_y} = \pm \operatorname{tg} \psi, \tag{6}$$

ist $\pm \beta = \frac{\psi}{2}$ oder $= \frac{\psi}{2} + \frac{\pi}{2}$. Das obere bzw. das untere Zeichen gilt, je nachdem $\sigma_x - \sigma_y = \pm 2k$ genommen wird. Die Hauptspannungstrajektorien genügen also den Differentialgleichungen

$$\frac{dy}{dx} = \pm \operatorname{tg} \frac{\psi}{2} \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dx} = \pm \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\psi}{2}\right) = \mp \operatorname{cotg} \frac{\psi}{2}, \tag{7}$$

während die Gleitlinien, welche diese Kurvenscharen unter 45^0 kreuzen, durch

$$\frac{dy}{dx} = \pm \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\psi}{2}\right) \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dx} = \pm \operatorname{tg}\left(\frac{3\pi}{4} + \frac{\psi}{2}\right) \tag{8}$$

gegeben sind.

Führt man in der aus den beiden Gl. (1) sich ergebenden Gleichung

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y}(\sigma_x - \sigma_y) = \frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \tau}{\partial y^2}$$

---

lagerung einer allseitig gleichen Zug- oder Druckspannung $\sigma'_x = \sigma'_y = c$, $\tau'_{xy} = 0$ hat keinen Einfluß auf das Gleichgewicht einer plastischen Masse. Bekannte Lösungen der Gleichung sind: $F = \pm kx^2$, $\pm ky^2$, $\pm kxy$ (reiner Zug oder Druck, reiner Schub); in Polarkoordinaten r, φ: $F = kr^2 \ln r$ (St. Venant), der strahlige Spannungszustand: $F = kr^2\varphi/2$ (Prandtl, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **1**, Nr. 1, 1921), der Spannungszustand in einem Parallelstreifen von Prandtl (s. Anm. 1, S. 110). Einige Integrale haben neuerdings E. Schmidt und Carathéodory (ZS. f. angew. Math. u. Mech. **3**, 468, 1923) aufgestellt. — Die Lösungen für das Torsionsproblem vgl. bei de St. Venant (a. a. O.), P. Ludwik (Elemente der technologischen Mechanik, Berlin 1909) und in des Verf. Arbeit in der ZS. f. angew. Math. u. Mech. **3**, 442, 1923.

für $\sigma_x - \sigma_y$ seinen Wert $\pm 2\sqrt{k^2 - \tau^2}$ aus (2) ein, so erhält man eine partielle Differentialgleichung

$$\pm 2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \sqrt{k^2 - \tau^2} = \frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \tau}{\partial y^2} \tag{9}$$

für die Schubspannung τ. Zu einer gegebenen Lösung dieser Gleichung liefern alsdann die beiden Gleichgewichtsbedingungen (1) die zugehörigen Normalspannungen σ_x, σ_y; die willkürlichen Funktionen, die diese Integrationen mit sich bringen, werden daraus bestimmt, daß die Plastizitätsbedingung mit den so erhaltenen Werten von σ_x, σ_y, τ identisch befriedigt sein muß.

Von dieser Gleichung hat kürzlich Prandtl[1]) eine Lösung angegeben, die sich auf den Spannungszustand einer zwischen zwei parallelen, reibenden Platten gepreßten plastischen Masse bezieht. Wir erhalten den Prandtlschen Spannungszustand, wenn die Schubspannung τ gleich einer Funktion der einen Koordinate, z. B. von y, angenommen wird. Die Gl. (9) ergibt

$$\frac{d^2 \tau}{d y^2} = 0, \quad \tau = c_1 + c_2 y. \tag{10}$$

Wählt man etwa $c_1 = 0$, so gibt es zwei Geraden $y = \pm h$, auf welchen die Schubspannung τ ihren größtmöglichen Wert (absolut genommen) k erreicht. Es wird

$$c_2 = k/h \quad \text{und} \quad \tau = k y/h. \tag{11}$$

Diese beiden geraden Linien bilden eine natürliche Grenze für den Körper. Der zur Funktion (10) gehörige Spannungszustand läßt sich über diese Grenzlinien hinaus in der x, y-Ebene (wenigstens solange an einer einblättrigen x, y-Ebene festgehalten wird) analytisch nicht fortsetzen, die Lösung gilt nur innerhalb des Parallelstreifens $-h \leqq y \leqq +h$.

Die beiden Gleichgewichtsbedingungen (1) liefern alsdann mit (11) die Ausdrücke für die beiden Normalspannungen

$$\sigma_x = -kx/h + c \pm 2k\sqrt{1 - y^2/h^2}, \quad \sigma_y = -kx/h + c. \tag{12}$$

Wie bereits Prandtl festgestellt hat, bilden die Gleitlinien dieses ebenen Spannungszustandes die Hälften von gemeinen Zykloiden, die sich senkrecht kreuzen.

Wir bestimmen die Gleitlinien mit Hilfe der Hilfsfunktion ψ. Wegen

$$\sigma_x - \sigma_y = \pm 2k \cos\psi, \quad \tau = k \sin\psi = ky/h, \quad \text{also} \quad \frac{dy}{d\psi} = h \cos\psi.$$

[1]) ZS. f. angew. Math. u. Mech. **3**, 401, 1923.

ist nach (8)

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d\psi}{dx} \cdot h \cos\psi = \pm \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\psi}{2}\right) = \pm \frac{1 + \sin\psi}{\cos\psi},$$

bzw.

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d\psi}{dx} h \cos\psi = \mp \frac{1 - \sin\psi}{\cos\psi},$$

woraus

$$\left.\begin{aligned} x &= \pm h(\psi + \cos\psi) + \text{konst}, \\ y &= h \sin\psi \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} x &= \mp h(\psi - \cos\psi) + \text{konst}, \\ y &= h \sin\psi \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Dem oberen Zeichen (Zustand I) entspricht die Spannungsverteilung mit dem Verlauf der Gleitlinien und der Normalspannungen nach der Fig. 1, dem unteren Vorzeichen (Zustand II) nach Fig. 2. Zur Erzeugung

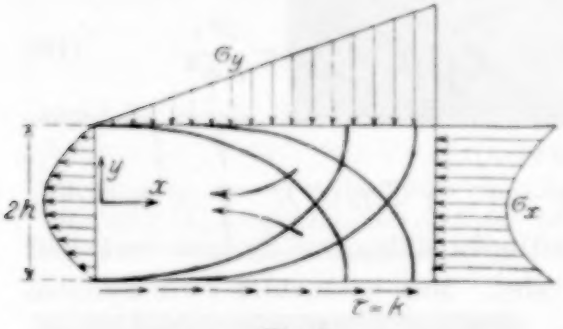


Fig. 1.

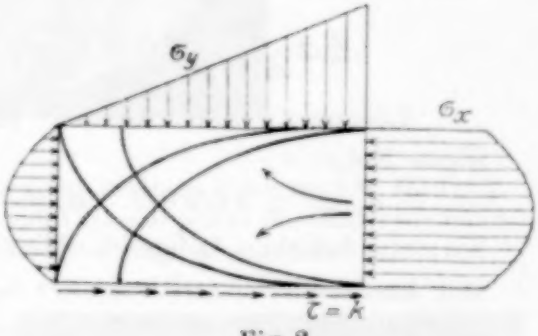


Fig. 2.

des Zustandes I müssen die „reibenden" Platten $y = \pm h$ einander genähert werden, sie quetschen das Material in der Fig. 1 nach links zur Seite heraus. Beim Zustand II sind hingegen die wagerechten Druckspannungen die treibenden Kräfte, unter ihrer Wirkung werden die wagerechten Platten sich voneinander entfernen. In beiden Fällen fließt das Material von rechts nach links (in den Fig. 1 und 2), wie die Pfeile es andeuten.

Die beiden Grenzlinien $y = \pm h$, längs welchen die Schubspannung τ ihren maximalen Wert k erreicht, sind die Umhüllenden je einer Gleitlinienschar. Man kann sich den Spannungszustand I [der dem positiven Vorzeichen vor der Wurzel in (9) entspricht] durch seine Gleitlinien in einer Ebene I und den Zustand II (der dem negativen Vorzeichen entspricht) in einer zweiten Ebene (II) dargestellt und diese beiden Zweige oder Bereiche der Lösung nunmehr längs der Grenzlinien $y = \pm h$ zu einem einzigen Funktionsbereiche zusammengeheftet, denken. Die Gleitlinien in der einen Ebene repräsentieren den Spannungszustand I, die in

der anderen Ebene den Zustand II. Die Umhüllenden der Gleitlinien sind zwei Verzweigungslinien der Lösung, längs welchen zwei verschiedene Bereiche aneinander grenzen. Die Prandtlsche Lösung stellt also einen ebenen Gleichgewichtszustand einer bildsamen Masse dar, der zwei parallele Gerade als Verzweigungslinien hat.

3. Weitere Fälle ebener Gleichgewichtszustände. In Polarkoordinaten r, φ sind im bildsamen Bereich der Formänderungen die radiale Normalspannung σ_r, die zweite Normalspannung σ_t und die Schubspannung τ durch die drei Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial (r\sigma_r)}{\partial r} - \sigma_t + \frac{\partial \tau}{\partial \varphi} = 0, \quad \frac{\partial \sigma_t}{\partial \varphi} + \frac{\partial (r\tau)}{\partial r} + \tau = 0, \\ &(\sigma_r - \sigma_t)^2 + 4\tau^2 = 4k^2 = \text{konst} \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

miteinander verbunden. Nach Elimination von σ_r und σ_t ergibt sich die Differentialgleichung für die Schubspannung jetzt in der Gestalt

$$\pm 2 \frac{\partial^2}{\partial r \partial \varphi} (r\sqrt{k^2 - \tau^2}) = r^2 \frac{\partial^2 \tau}{\partial r^2} + 3r \frac{\partial \tau}{\partial r} - \frac{\partial^2 \tau}{\partial \varphi^2}. \tag{16}$$

Lösungen sind: a) Der plastische Zustand in einem dickwandigen Rohr:

$$\sigma_r = \mp 2k \ln a/r, \quad \sigma_t = \pm 2k(-1 + \ln a/r), \quad \tau = 0, \tag{17}$$

wo a eine beliebige Länge ist. Die Gleitlinien bilden zwei Systeme senkrecht sich kreuzender logarithmischer Spiralen. Man beobachtet diese Spiralen an flußeisernen Platten oder Rohren, in denen das Material unter einem radialsymmetrischen Spannungsfeld über die Fließgrenze beansprucht wurde. Die Aufnahme (Fig. 3), die aus einem Versuchsbericht von W. Krüger[1]) stammt, zeigt die logarithmischen Spiralen als Fließfiguren auf der einen Stirnfläche eines dickwandigen Rohres aus Flußeisen, das auf Innendruck beansprucht war. Die Fig. 4 und 5 zeigen eine ähnliche Zeichnung von Fließfiguren, die ich beim Aufpressen eines zylindrischen Stempels auf der polierten Fläche eines Eisenkörpers erhalten habe. Die Zeichnung läßt darauf schließen, daß auch beim Eindrücken eines Stempels mit rundem Querschnitt in einem plastischen Metall wie Flußeisen, zum mindesten unter verhältnismäßig noch geringen Eindruckkräften und in der Oberflächenschicht ein ebener Spannungszustand nach Gl. 17 sich zu entwickeln pflegt, bei dem die mittlere Hauptspannung senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist[2]).

[1]) Mitteilungen über Forschungsarbeiten, herausgegeben vom V. d. Ing. Heft 87, 1910. (Taf. I, Ring I.)

[2]) Bei der bekannten Brinellschen Kugeldruckprobe wird wohl das Material ebenfalls in der Oberflächenschicht in einer ringförmigen Zone in ähnlicher Weise

Die Gleitlinien haben keine Umhüllende.

b) Der Kreis als Verzweigungslinie. Hingegen ergibt sich eine solche Umhüllende in einem Kreise, wenn man $\tau = f(r)$ setzt. Die

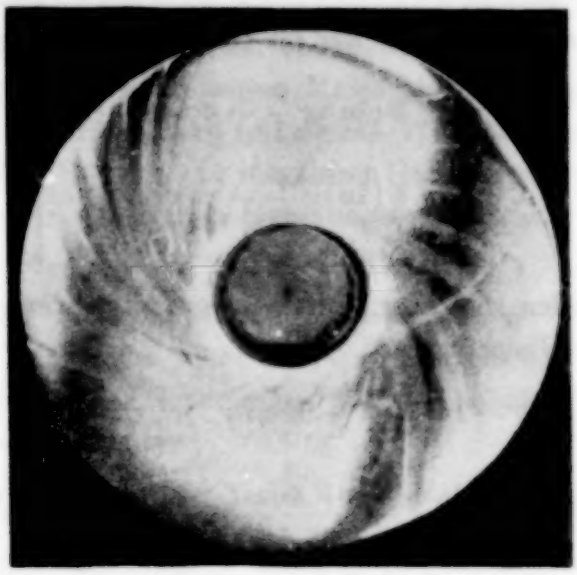


Fig. 3.

Fließfiguren auf der Seitenfläche eines Ringes aus weichem Eisen nach W. Krüger. Der Ring (Außendurchmesser 58,5 mm, Bohrung 15,0 mm) wurde in radialer Richtung von innen durch einen Druck von etwa 5300 Atm. belastet.

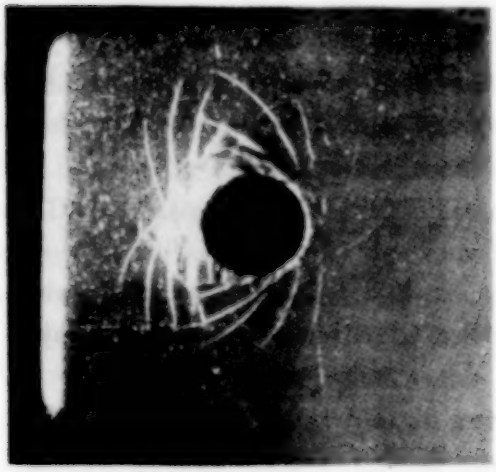


Fig. 4.

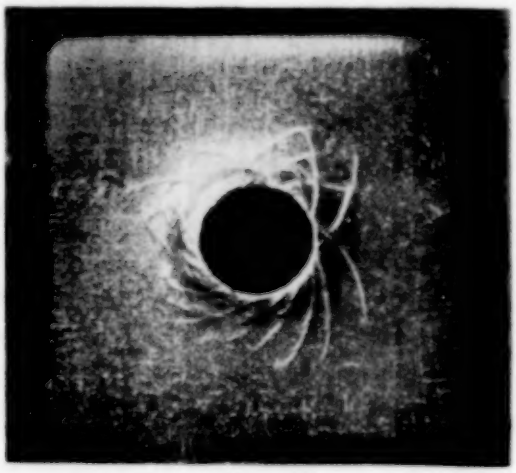


Fig. 5.

Fließfiguren auf weichem Eisen um den Eindruck eines zylindrischen Stempels.

Momentengleichung um den Koordinatenursprung zeigt, daß $\tau = c/r^2$ sein muß. Setzt man $c = k a^2$, so ergibt sich als natürliche Grenze des bild-

beansprucht. Man kann in der Tat um die Kugeleindrücke der Härteprüfungen des Eisens ähnliche Fließfiguren beobachten.

samen Bereiches der Kreis mit dem Halbmesser a. Führt man nach (3) statt r den Parameter ψ ein, indem man

$$\tau = \frac{k a^2}{r^2} = k \sin \psi, \quad \text{also} \quad \sigma_r - \sigma_t = \pm 2 k \cos \psi$$

setzt, so findet man mit Hilfe der Gl. (15) den Spannungszustand

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r &= \pm k \left(\ln \operatorname{tg} \frac{\psi}{2} + \cos \psi \right) + c, \\ \sigma_t &= \pm k \left(\ln \operatorname{tg} \frac{\psi}{2} - \cos \psi \right) + c, \\ \tau &= k \sin \psi. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Die Gleitlinien sind hier (für das obere Vorzeichen der Wurzel) gegeben durch die Gleichungen

$$\varphi = \psi - \ln \operatorname{tg} \frac{\psi}{2} + \text{konst}, \quad r^2 = a^2 \sin \psi$$

bzw. $$\varphi = \psi + \ln \operatorname{tg} \frac{\psi}{2} + \text{konst}, \quad r^2 = a^2 \sin \psi.$$

c) Wenn die Schubspannung τ nur von der Winkelkoordinate φ abhängt, läßt sich die Differentialgleichung (16) für τ sogleich nach φ einmal integrieren und liefert

$$\frac{d\tau}{d\varphi} = \mp 2 \sqrt{k^2 - \tau^2} + 2 c k. \tag{19}$$

sofern die Integrationskonstante mit $2ck$ bezeichnet wird. Für $c = 0$ erhält man

$$\tau = \mp k \sin (c_1 \pm 2 \varphi) \tag{20}$$

und mit den zugehörigen Werten von σ_r und σ_t die homogene Zug- oder Druckbeanspruchung einer plastischen Masse. Für

$$c_1 + 2 \varphi = \frac{\pi}{2}, \quad \text{bzw.} = \frac{3 \pi}{2}$$

wird auf den entsprechenden Linien $\varphi = \text{konst}$ zwar $\tau = \pm k$, aber diese Geraden sind selbst nur gewöhnliche Gleitlinien und haben keine Umhüllende. Hingegen hat die Schar der vorstehenden Integralkurven der Differentialgleichung (19) selbst zwei Umhüllende, nämlich die Geraden $\tau = \pm k$. Wir erhalten in diesen beiden Funktionen zwei singuläre Integrale der Differentialgleichung, in denen keine Integrationskonstante vorkommt und die unter den vorhin angeschriebenen Lösungen (20) nicht enthalten waren. Es ergeben sich jetzt die bereits von Prandtl[1]) aufgestellten Formeln

$$\sigma_r = \sigma_t = \mp k \varphi, \quad \tau = \pm k. \tag{21}$$

[1]) A. a. O. Anm. 1. S. 107.

Die Gleitlinien dieses Spannungszustandes werden durch das aus dem Nullpunkt ausstrahlende Geradenbüschel $\varphi = \text{konst}$ und die konzentrischen Kreise $r = \text{konst}$ gebildet.

4. Zur Entstehung des Verschiebungsbruches an gedrückten Körperkanten. Es ist bemerkenswert, daß der strahlige Spannungszustand (21) einer bildsamen Masse aus einer Spannungsfunktion $F = \pm k r^2 \varphi$ entspringt, der im ebenen Problem auch eines vollkommen elastischen Körpers ein möglicher Gleichgewichtszustand entspricht. Mit Hilfe der Airyschen Spannungsfunktionen

$$c_1 r^2 \varphi,\ c_2 r^2 \cos 2\varphi,\ c_3 r^2 \sin 2\varphi,\ c_4 r^2$$

läßt sich in der Tat durch Superposition eine analoge Verteilung der Spannungen in der Nähe einer scharfen Ecke beschreiben. Wir begnügen uns damit, die Formeln der Spannungen für den rechten Winkel einer körperlichen Ecke anzuschreiben:

$$\left.\begin{aligned}
\sigma_r &= -\frac{\sigma'}{2}(1-\cos 2\varphi) + \tau'\left[\varphi\frac{\sin 2\varphi}{2} - \frac{\pi}{4}(1+\cos 2\varphi)\right],\\
\sigma_t &= -\frac{\sigma'}{2}(1+\cos 2\varphi) + \tau'\left[\varphi + \frac{\sin 2\varphi}{2} - \frac{\pi}{4}(1-\cos 2\varphi)\right],\\
\tau &= -\frac{\sigma'}{2}\sin 2\varphi + \tau'\left[-\frac{1+\cos 2\varphi}{2} + \frac{\pi}{4}\sin 2\varphi\right].
\end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Die Konstanten $c_1, c_2 \ldots$ sind hier so bestimmt worden, daß auf der Fläche $\varphi = 0$ eine konstante Druck- und Schubspannung wirken, während die Fläche $\varphi = \pi/2$ spannungslos bleibt. Obwohl durch diese Formeln den Grenzbedingungen einer gedrückten Körperkante im Falle einer starren, reibenden Druckfläche noch nicht vollkommen genügt wird[1]), dürften sie bereits ein einigermaßen zutreffendes Bild von der Verteilung der Spannungen in der Nähe einer scharfen Kante eines zylindrischen oder prismatischen Körpers geben, der zwischen harten Platten in seiner Achsrichtung auf Druck beansprucht wird. Der Entstehung der Reibungsspannungen in der Druckfläche wird durch die Schubspannungen τ' für $\varphi = 0$ Rechnung getragen. Sie haben zur

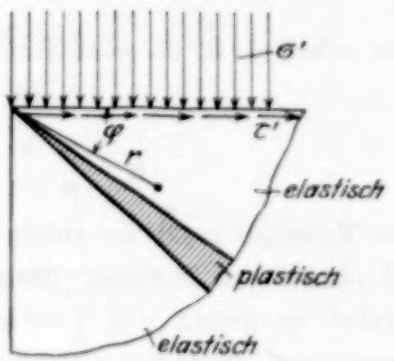


Fig. 6.

[1]) Es tritt noch eine Verwölbung des gedrückten Materials in der „Druckfläche" ein.

Folge, daß sich früher oder später in der Nähe der Kante ein strahliger Spannungszustand ausbilden muß. Er ist hier nicht homogen, in einem noch so kleinen Element, das in der Nähe der scharfen Kante angenommen wird, ist die Schubspannung im Schnitt $\varphi = 0$, $\tau = -\tau'$ und im Schnitt $\varphi = \pi/2$, $\tau = 0$. Man kann sich etwa das Verhältnis der Schubspannung τ' zur Normalspannung σ' in der Druckfläche durch eine Reibungsziffer $\mu = \tau'/\sigma'$ gegeben denken und fragen, unter welchem Druck σ' und längs welcher Fläche im Innern des Körpers zuerst der plastische Zustand möglich wird oder ein Bruch zu erwarten ist.

Die erste Frage läßt sich sogleich beantworten, denn wir haben im obigen Spannungsfelde nur die Fläche aufzusuchen, auf der die größte Schubspannung τ_{max} unter einem gegebenen Werte des Druckes σ' auftritt. Es ist nun sehr bemerkenswert, daß diese Fläche nicht etwa mit der Druckfläche zusammenfällt, wie man vielleicht erwarten möchte, weil in ihr der größte Druck übertragen wird. Die größte Schubspannung ist gleich

$$\tau_{max}^2 = \frac{(\sigma_r - \sigma_t)^2}{4} + \tau^2$$

$$= \frac{\sigma'^2}{2}\left[\frac{1}{2}\left(1 - \frac{\mu\pi}{2}\right)^2 + \mu^2(1 + \cos 2\varphi) + \mu\left(1 - \frac{\mu\pi}{2}\right)\sin 2\varphi\right]. \qquad (23)$$

Die Punkte der Fläche, in der τ_{max} seinen größten Wert annimmt, liegen dort, wo $\frac{d\tau_{max}}{d\varphi} = 0$. Das ist der Fall für

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{1}{\mu} - \frac{\pi}{2}. \qquad (24)$$

Man erhält z. B. für eine Reibungsziffer

$$\mu = 0 \quad \varphi = 45^0,$$
$$\mu = 0{,}1 \quad \varphi = 41^0\,37',$$
$$\mu = 0{,}2 \quad \varphi = 36^0\,52'.$$

Das Material gerät in einem divergierenden Gebietsstreifen (Fig. 6) in den plastischen Zustand, dessen Mittelebene unter dem eben ermittelten Winkel φ gegen die Druckebene $\varphi = 0$ geneigt ist. Die Druckspannung σ', unter der die Fließgrenze im Material erreicht wird, bestimmt sich aus der Gl. (23) für τ_{max}, mit den Werten für φ aus (24), wenn man $\tau_{max} = k$ setzt.

Wenn das elastische Material unter einer Schubspannung plastisch wird oder zu brechen beginnt, deren Grenzwert selbst vom Druck abhängt, wie man dies in den lockereren gesteinartigen Materialien beobachtet, wird man statt (23) sich einer Mohrschen

Fließ- oder Bruchbedingung bedienen können [1]). Innerhalb eines kleinen Bereiches der Grenzzustände, die an der Plastizitäts- oder an der Bruchgrenze liegen, kann die Umhüllende der größten Hauptkreise durch ein Stück einer geraden Linie ersetzt werden. In den Gleit- oder Bruchflächen ist jetzt

$$\sin\alpha = \frac{|\tau_{max}|}{c - \frac{\sigma_r + \sigma_t}{2}} = \text{konst.} \qquad (25)$$

Hier ist α der Winkel der die Grenzkurve ersetzenden Geraden mit der σ Achse und c die Abszisse ihres Fußpunktes (Fig. 7). Die stillschweigende Voraussetzung für die Gültigkeit einer Beziehung, wie (25), ist die, daß nicht ein Trennungsbruch [2]) vorliegt, in welchem Falle die Mohrsche Umhüllende ihren Sinn verliert [3]); der Bruch soll nicht durch Zerreißung, sondern durch eine allmähliche Zerstörung des Gefüges längs der für sie am günstigsten gelegenen Schubfläche herbeigeführt werden.

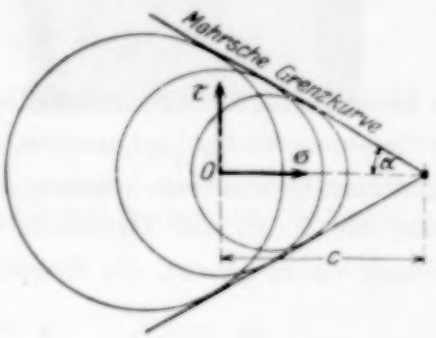


Fig. 7.

Setzt man in Gl. (25) die Ausdrücke für die Spannungskomponenten σ_r, σ_t, τ aus (22) ein, so entsteht die Gleichung der Bruchfläche, sofern in ihr μ, α, c, σ' als gegebene Größen betrachtet werden. Unter allen Werten des Druckes σ' ist natürlich der kleinste zu nehmen. Benutzt man, was bequemer ist, an Stelle von σ' als Veränderliche seinen reziproken Wert $\omega = \frac{c}{\sigma'}$, so muß ω ein Maximum werden: $\frac{d\omega}{d\varphi} = 0$.

Wir haben also die Mohrsche Bedingung

$$\sin^2\alpha = \frac{(\sigma_r - \sigma_t)^2}{4} + \tau^2 \Big/ \left(c - \frac{\sigma_r + \sigma_t}{2}\right)^2$$

$$= \frac{\left(1 - \frac{\mu\pi}{2}\right)^2 + 2\mu^2(1 + \cos 2\varphi) + 2\mu\left(1 - \frac{\mu\pi}{2}\right)\sin 2\varphi}{4\left[\omega - \mu\varphi + \frac{1}{2} + \frac{\mu\pi}{4}\right]^2} \qquad (26)$$

nach φ abzuleiten und in ihr $\frac{d\omega}{d\varphi} = 0$ zu setzen. Dies ergibt:

$$2\sin^2\alpha\left(\omega - \mu\varphi + \tfrac{1}{2} + \frac{\mu\pi}{4}\right) = \mu\sin 2\varphi - \left(1 - \frac{\mu\pi}{2}\right)\cos 2\varphi \qquad (27)$$

[1]) ZS. d. Ver. d. Ing. 1900, S. 1524.
[2]) Diese Unterscheidung der beiden Bruchformen rührt von Prandtl her.
[3]) ZS. f. techn. Physik **5**, 375. 1924.

oder in Verbindung mit (26) für den gesuchten Winkel, der die Lage der Bruchfläche bestimmt, die transzendente Gleichung

$$\sin^2\alpha = \frac{\left[\mu \sin 2\varphi - \left(1 - \frac{\mu\pi}{2}\right)\cos 2\varphi\right]^2}{\left(1 - \frac{\mu\pi}{2}\right)^2 + 2\mu^2(1 + \cos 2\varphi) + 2\mu\left(1 - \frac{\mu\pi}{2}\right)\sin 2\varphi}. \quad (28)$$

Man erhält für $\mu = 0$ (mit dem negativen Vorzeichen nach dem Wurzelausziehen) eine schon aus der Mohrschen Theorie bekannte Beziehung, daß die beiden Gleitflächen mit der Druckrichtung gleiche Winkel,

$$\varphi = \frac{\pi}{4} + \frac{\alpha}{2}, \qquad \varphi = \frac{3\pi}{4} - \frac{\alpha}{2},$$

die kleiner als 45° sind, einschließen. Wenn μ ungleich Null ist, wird der Spannungszustand inhomogen, es entsteht nur eine unter dem Winkel φ gegen eine Druckebene geneigte Fläche eines Verschiebungsbruches. Je steiler die Mohrsche Grenzkurve ansteigt, um so steiler liegt, gleiche Reibung vorausgesetzt, die Bruchrichtung. Wenn z. B.:

$$\mu = 0{,}2, \qquad \alpha = 12^0\,44', \qquad \varphi = 45^0$$
$$\mu = 0{,}3, \qquad \alpha = 55^0\,34', \qquad \varphi = 70^0.$$

Diese Folgerungen werden durch die Formen der Bruchkegel und Bruchpyramiden gut bestätigt, die man von den Druckversuchen an lockererem, gesteinartigem Material her kennt. Die Aufnahmen 8 bis 12 einiger aus der Sammlung von Herrn Prandtl stammender zerdrückter Gesteinsprismen und Zylinder zeigen eine wesentlich steilere Lage der auf den Bildern zum Teil ebenfalls erkennbaren oberflächlichen Gleitlinienzeichnung und der von den Kanten ausgehenden Bruchpyramiden bzw. Kegel, verglichen etwa mit den Zeichnungen und Bruchflächen von mir in ähnlicher Weise beanspruchter Paraffinkörper [Fig. 13 bis 24][1]).

[1]) Gegen die Erklärung der Entstehung von zwei koaxialen Bruchkegeln oder Pyramiden von O. Mohr muß eingewendet werden, daß der Spannungszustand in der Nähe der Druckkanten bei starker Reibungswirkung weit entfernt von einer reinen Druckbeanspruchung ist. Wenn die abplatzenden Körperteile beim Zerdrücken von sprödem Material, entgegen unseren Bemerkungen, auch Bruchbildungen mit zwei Kegeln oder zwei Pyramiden über jeder Druckfläche entblößen, so liegt das daran, daß die Bruchflächen sich nicht immer so stark entwickeln, daß die Zerstörung allein durch eine Fläche zum Bruch führt. Man kann öfters mehrere Bruchflächen an den Druckkanten beobachten, die sich nach dem Innern der gedrückten Probekörper bald verlieren und oft auch durch das zweite Gleitflächensystem gekreuzt werden. Manchmal bildet sich im Sektor zerstörten Materials nur das letztere System allein aus. Die unter der steigenden Belastung

Fig. 8.
Zerdrückter Sandsteinzylinder.

Fig. 9.
Bruchpyramide eines axial gedrückten Prismas aus Marmor mit Gleitlinien.

Fig. 10 Fig. 11.
Gleitlinien auf der Oberfläche von gedrückten Gesteinskörpern.

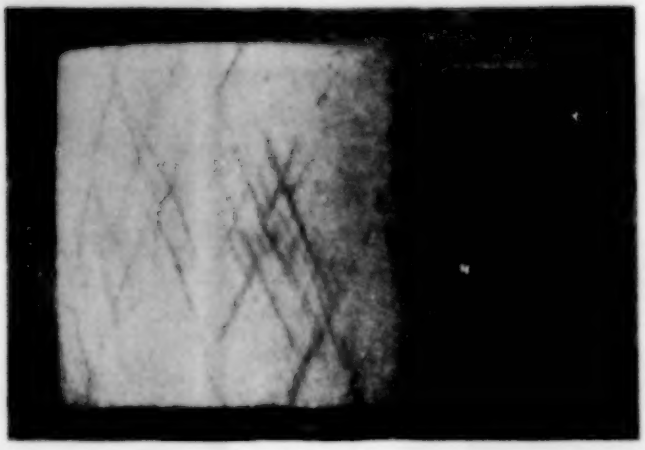


Fig. 12.
Gleitlinien auf einem axial gedrückten Zylinder aus Carraramarmor.

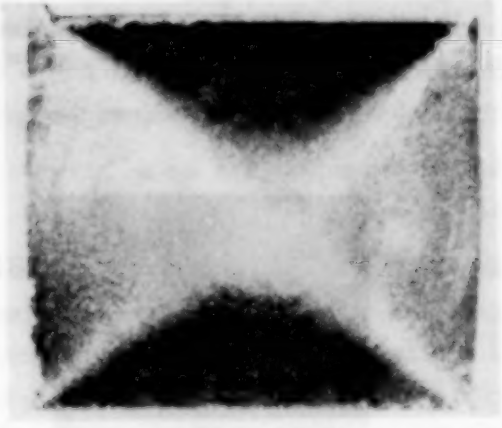


Fig. 13.
Längsschnitt durch die Achse eines Zylinders aus Paraffin nach einer schnellen Druckbelastung.

Fig. 15.
Gleitflächen durch einen plastisch deformierten Druckkörper (ebener Spannungszustand). Die Rillen waren ursprünglich Kreise.

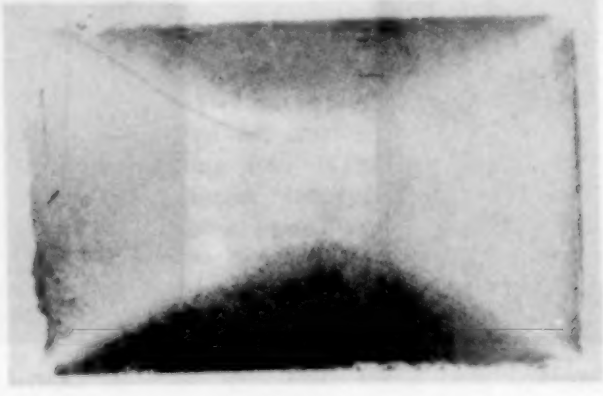


Fig. 14.
Diagonalschnitt durch einen Würfel aus Paraffin nach einer schnellen Druckbelastung. Die Gebiete zerstörten Materials erscheinen im Schnitt als weiße Sektoren, mit stellenweise strahliger Struktur (siehe auch Fig. 13).

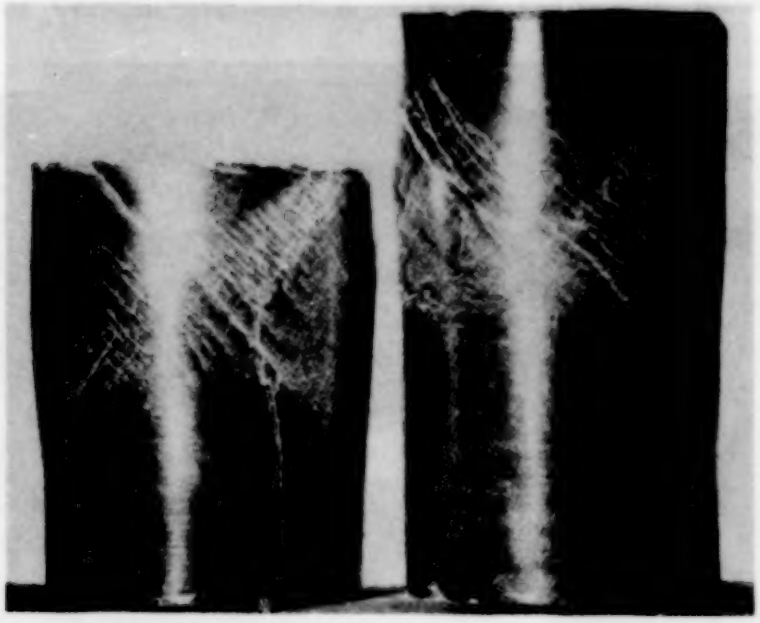


Fig. 16.
Gedrückte Paraffinzylinder.

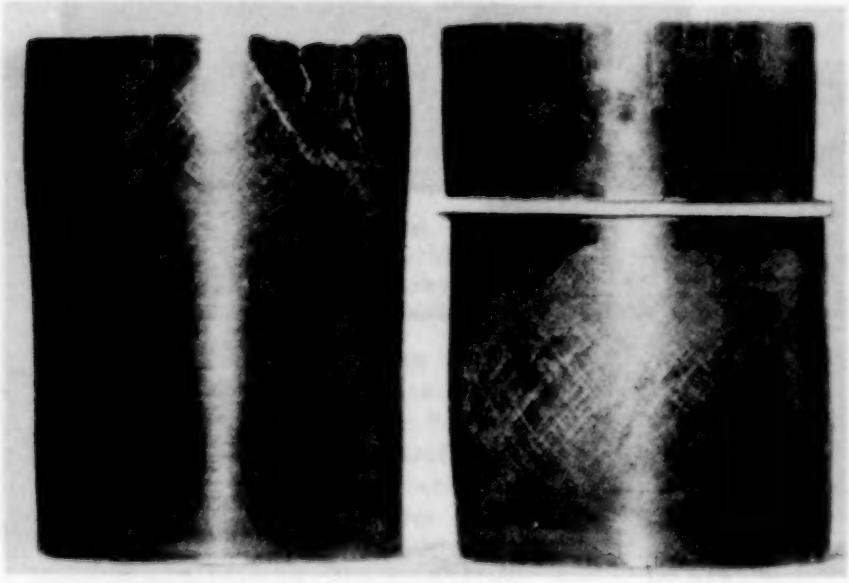


Fig. 17.
In axialer Richtung schnell belastete Hohlzylinder aus Paraffin.

Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.

Fig. 21.

Fig. 18 bis 21. Gleitlinien auf in axialer Richtung gedrückten Prismen aus Paraffin.

Auf Grund des Vorstehenden wird erwartet werden müssen, daß die Fläche eines Verschiebungsbruches an einer gedrückten Kante um so

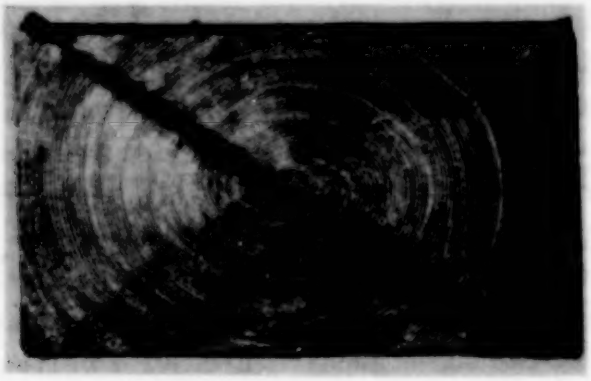


Fig. 22.

Fig. 23.

Fig. 24.

Fig. 22 bis 24. Ebener Spannungszustand. Querschnitte von flachen Prismen aus Paraffin. Die Prismen wurden in der lotrechten Richtung zwischen Platten gedrückt. Die Rillenzeichnung bestand ursprünglich aus konzentrischen Kreisen. Die schwarzen Strahlen in Fig. 24 sind Gebiete mit zerstörtem Material.

sich entwickelnden zahlreichen von den Kanten ausstrahlenden Verschiebungsbrüche führen schließlich zu einer starken Auflockerung des Gefüges. Die Gebiete zerstörten Materials sind in den weißen Sektoren des Längsschnittes gedrückter Körper aus Paraffin deutlich zu erkennen (z. B. in einem Schnitt eines Zylinders, Fig. 13, oder im Diagonalschnitt eines gedrückten Würfels in Fig. 14).

Das Material erleidet in den Gebieten, die im Schnitt (Fig. 13 und 14) durch die weißen Sektoren angezeigt werden, enorme Schiebungen (Fig. 24 und 25), die es sehr plausibel erscheinen lassen daß die Verschiebungsbrüche hier ihren Anfang nehmen.

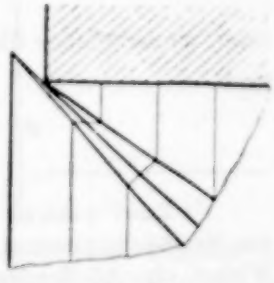


Fig. 25.

flacher gegen die Druckrichtung geneigt sein wird, je stärker die Reibung in der Druckfläche wirkt, und um so steiler verlaufen wird, je steiler die Mohrsche Grenzkurve ansteigt[1]). Wir haben hier einen einzelnen Fall für die Entstehung eines Verschiebungsbruches herausgegriffen. Er war durch die Eigentümlichkeit charakterisiert, daß, trotzdem der Spannungszustand ein örtlich veränderlicher war, die Bruchfläche in ihrer ganzen Ausdehnung an jeder Stelle mit einer der beiden Flächen des Mohrschen Bruchsystems zusammenfiel. Außer diesem Fall ist noch die zweite Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß die Mohrsche Bedingung entlang einer Fläche erfüllt ist, die nicht aus den Flächenelementen des einen Gleitflächensystems zusammengesetzt ist. Über die Ausbildungsmöglichkeiten dieser zweiten Art des Verschiebungsbruches, dessen Fläche sich aus einer Stufenfläche der elementaren Gleit- oder Mohrschen Flächen zusammensetzt, ist noch kaum etwas bekannt geworden. Die Frage, in welcher Weise der Verschiebungsbruch aus den im Körperinnern während der wachsenden Belastung allmählich sich vorbereitenden infinitesimalen Gleit- oder Mohrschen Flächen entsteht, wird durch die Prüfung der Stabilität des Gleichgewichtes der Hälfte beantwortet werden müssen. Man darf wohl erwarten, daß sich die Bildungsgesetze der aus Schubflächen entstandenen Brüche in analoger Weise wie im Beispiel der gedrückten Körperkante für andere Spannungszustände in gewissen Fällen bereits mit Hilfe der Methoden der Elastizitätslehre werden verfolgen lassen. Eine weitere häufige Ursache für den Beginn eines Verschiebungsbruches in spröden Stoffen oder für die Entstehuug einer Fließfigur in einem plastischen Material ist die Kerbwirkung.

5. Die Verzweigungslinien sind zwei Geraden. Wir werden auf diesen Fall geführt, wenn wir in Gleichung (19) $c \neq 0$ annehmen. Die nochmalige Integration der Gleichung (19) liefert

$$2\varphi + c_1 = \int \frac{d\tau}{kc \mp \sqrt{k^2 - \tau^2}} \tag{29}$$

oder, wenn wieder die Hilfsfunktion ψ eingeführt wird, d. h. wenn $\tau = k \sin \psi$ und

$$\sigma_r - \sigma_t = \pm 2\sqrt{k^2 - \tau^2} = \pm 2k \cos \psi \tag{30}$$

---

[1]) Zwei extreme Fälle in dieser Hinsicht bilden die steile Bruchpyramide des Sandsteinzylinders Fig. 8 und die mit der Druckrichtung einen weit größeren Winkel einschließenden Sektoren zerstörten Materials in Fig. 24.

gesetzt werden,

$$2\varphi + c_1 = \int \frac{\cos\psi\, d\psi}{c \mp \cos\psi}$$

$$= \pm \frac{2c}{\sqrt{c^2-1}} \operatorname{arctg}\left(\sqrt{\frac{c+1}{c-1}} \operatorname{tg}\frac{\psi}{2}\right) \mp \psi, \text{ wenn } |c| > 1, \quad (31)$$

$$= \pm \frac{2c}{\sqrt{1-c^2}} \operatorname{\mathfrak{Ar}\mathfrak{Tg}}\left(\sqrt{\frac{1+c}{1-c}} \operatorname{tg}\frac{\psi}{2}\right) \mp \psi, \text{ wenn } |c| < 1. \quad (32)$$

Mit Hilfe von (30) folgen jetzt aus (15) die Gleichungen:

$$\frac{r\,\partial\sigma_r}{\partial r} = -(\sigma_r - \sigma_t) - \frac{\partial\tau}{\partial\varphi} = -2kc, \quad \frac{\partial\sigma_t}{\partial\varphi} = -2\tau = -2k\sin\psi.$$

Man berechnet aus ihnen σ_r, σ_t, indem man die beiden willkürlichen Funktionen der Integrationen so wählt, daß die Plastizitätsbedingung $(\sigma_r - \sigma_t)^2 + 4\tau^2 = 4k^2$ identisch befriedigt wird. Es ergeben sich so die Ausdrücke für die Normalspannungen

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r &= -kc \ln \frac{r^2(c \mp \cos\psi)}{a^2} \pm k\cos\psi, \\ \sigma_t &= -kc \ln \frac{r^2(c \mp \cos\psi)}{a^2} \mp k\cos\psi, \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

wo a eine beliebige Länge ist.

a) Gleichgewicht einer zwischen zwei reibenden Platten gedrückten plastischen Masse, deren Ebenen einen kleinen Winkel miteinander bilden. Wenn das obere Vorzeichen genommen, der Beiwert c positiv und gegen die Fließgrenze k groß gewählt wird, ergibt die Differentialgleichung unmittelbar

$$2\varphi + c_1 = \frac{1}{c}\int \cos\psi\, d\psi = \frac{\sin\psi}{c}. \quad (34)$$

Nimmt man etwa $c_1 = 0$ an und setzt $c = \frac{1}{2\alpha}$, so erhält man die Formeln

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r &= -\frac{k}{\alpha}\ln\frac{r}{a} + 2k\sqrt{1-\frac{\varphi^2}{\alpha^2}}, \\ \sigma_t &= -\frac{k}{\alpha}\ln\frac{r}{a}, \\ \tau &= \frac{k\varphi}{\alpha}. \end{aligned}\right\} \quad (35)$$

Durch sie wird der Spannungszustand einer zwischen zwei Platten gepreßten plastischen Masse gegeben, deren Ebenen den kleinen Winkel 2α

miteinander einschließen. Die Masse strömt mit der größtmöglichen Reibung, dem sie standhalten kann, den Platten entlang in der Richtung auf die Spitze des Winkels zu.

Die Gleitlinien sind hier durch die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} \ln\frac{r}{c_1} &= \sqrt{\alpha^2-\varphi^2}+\alpha\arcsin\frac{\varphi}{\alpha}, \\ \ln\frac{r}{c_2} &= \sqrt{\alpha^2-\varphi^2}-\alpha\arcsin\frac{\varphi}{\alpha} \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

gegeben. Diese Ausdrücke gehen, wenn der Winkel α unbegrenzt verkleinert wird, in die entsprechenden Formeln der Lösung von Prandtl (12) bis (14) für den Parallelstreifen über. Die Gleitlinien haben die

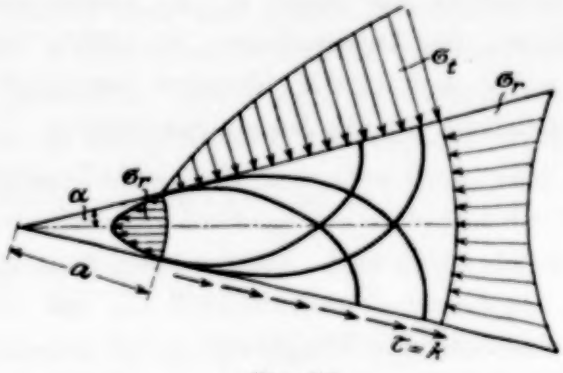


Fig. 26.

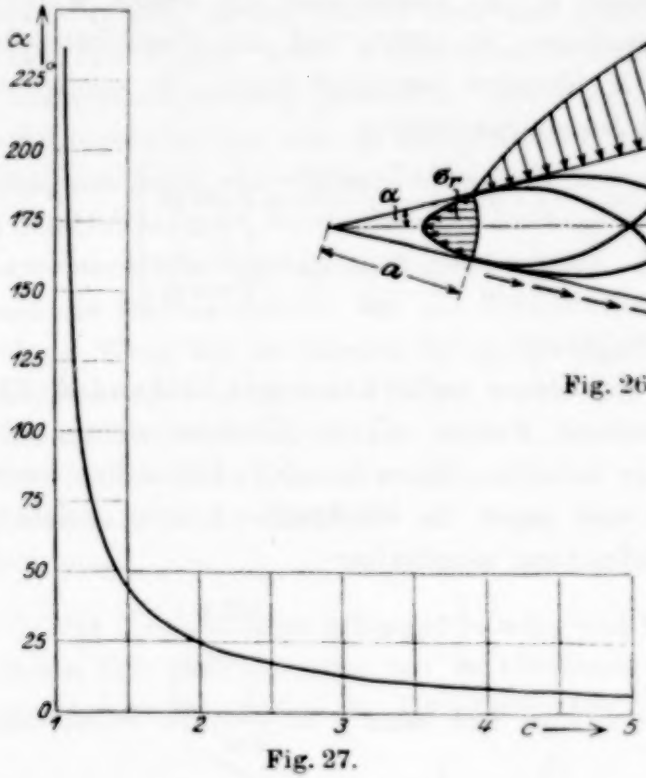


Fig. 27.

beiden Geraden $\varphi = \alpha$ und $\varphi = -\alpha$ als Umhüllende. Der Druck nimmt entlang der Druckplatten wie der Logarithmus der Entfernung r von der Spitze zu. Wie der Wert der Integrationskonstanten $c = {}^1/_2\alpha$ zeigt, wird durch sie offenbar der Öffnungswinkel des Winkelraumes (der beiden natürlichen Grenzgeraden oder der Verzweigungslinien des Spannungszustandes) bestimmt.

b) Behält man das obere Vorzeichen in (30) bei, so beziehen sich die Formeln (wenn man in Gleichung (31) für $c_1 = 0$ setzt) auf den

Gleichgewichtszustand einer zwischen zwei harten Platten gedrückten bildsamen Masse, deren Neigungswinkel endlich ist. Da die Grenzgeraden durch die Eigenschaft charakterisiert sind, daß in jedem ihrer Punkte

$$\tau = k \sin \psi = \pm k, \quad \text{also} \quad \psi = \pm \frac{\pi}{2}$$

sein muß, bestimmt sich der halbe Öffnungswinkel des Winkelraumes α aus Gleichung (31), wenn man in ihr $\psi = \pi/2$ setzt. Folglich ist

$$\alpha = \frac{c}{\sqrt{c^2 - 1}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{c+1}{c-1}} - \frac{\pi}{4}. \tag{37}$$

Die Fig. 27 zeigt diesen Zusammenhang. Man entnimmt aus ihr, daß bereits etwas unterhalb des Wertes $c = 1{,}1$ $\alpha = \pi$ wird. Für kleinere c Werte würde die Ebene mehrfach sich bedecken, die Lösung mehrdeutig werden. Für $c = 1{,}1922$ entsteht die Halbebene $\alpha = 90^0$, für $c = 2$ ein Winkel von $24^0\,17'$, $c = 5$ ergibt bereits den kleinen Winkel von $6^0\,15'$. Die Gleitlinien sind durch die beiden Kurvenscharen

$$\left.\begin{aligned} r &= b \sqrt{\frac{c-1}{c - \cos\psi}}\, e^{\frac{\pm 1}{\sqrt{c^2-1}} \operatorname{arctg}\left(\sqrt{\frac{c+1}{c-1}} \operatorname{tg}\frac{\psi}{2}\right)} \\ \varphi &= \frac{c}{\sqrt{c^2-1}} \operatorname{arctg}\left(\sqrt{\frac{c+1}{c-1}} \operatorname{tg}\frac{\psi}{2}\right) - \frac{\psi}{2} \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

in Abhängigkeit des Parameters ψ gegeben. Ihr Verlauf ist z. B. für die Winkel $\alpha = 24^0\,17'$ und $\alpha = 90^0$ aus den Fig. 28 und 29 zu ersehen. (In den Formeln (3) stellt die Konstante b den Wert von r für $\varphi = \psi = 0$ dar; das Produkt der Entfernungen r_α und $r_{-\alpha}$, in denen eine Gleitlinie die Grenzgeraden $\varphi = \pm \alpha$ erreicht, ist $r_\alpha \cdot r_{-\alpha} = \frac{c-1}{c} b^2$).

Wenn $c = \pm 1$ ist, ergeben sich Vereinfachungen der Ausdrücke. Von Interesse ist nur der Fall des unteren Vorzeichens [in Gleichung (30)] und $c = 1$. Dann sind

$$2\varphi = \psi - \operatorname{tg}\frac{\psi}{2},$$

der halbe Neigungswinkel der Platten also gleich

$$\alpha = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} = 0{,}2854 \; (16^0\,21'\,7'').$$

Die Spannungen sind

$$\sigma_r = -k\left(\ln\frac{r^2}{a^2}\cos^2\frac{\psi}{2} + \cos\psi\right),$$

$$\sigma_t = -k\left(\ln\frac{r^2}{a^2}\cos^2\frac{\psi}{2} - \cos\psi\right),$$

$$\tau = k\sin\psi.$$

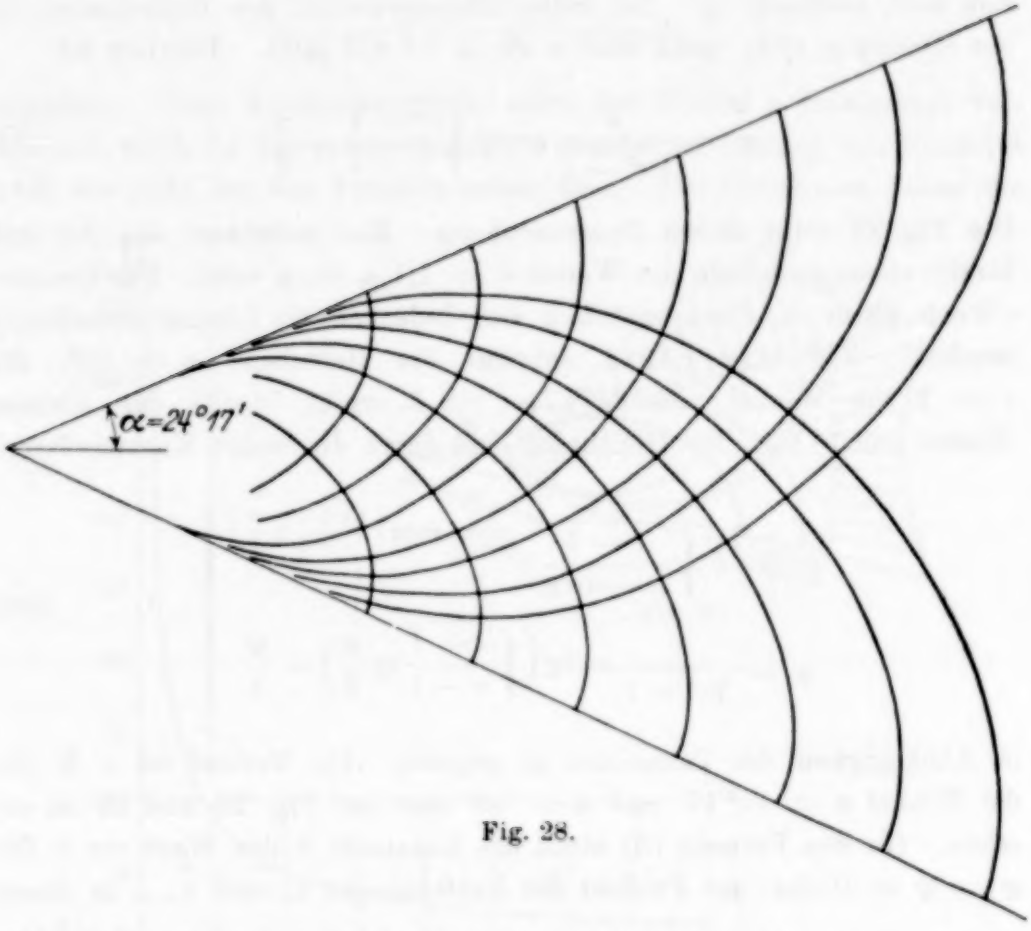


Fig. 28.

Die Hauptspannungstrajektorien haben die Gleichungen

$$r^2(1+\cos\psi)e^{1+\cos\psi} = \text{konst.} \qquad r^2\sin\psi = \text{konst.},$$

$$2\varphi = \psi - \operatorname{tg}\frac{\psi}{2},$$

die Gleitlinien sind durch

$$r\cos\frac{\psi}{2}\cdot e^{\pm\frac{1}{2}\operatorname{tg}\frac{\psi}{2}} = \text{konst.}, \qquad 2\varphi = \psi - \operatorname{tg}\frac{\psi}{2}$$

gegeben. Dieser Lage der Gleitlinien im Winkelraum entspricht ein Zurückweichen der schiefen Platten. Die unter den radialen Druck-

spannungen vorgeschobenen Massen drängen die beiden Platten auseinander.

6. Gleichgewichtszustände bildsamer Massen mit zwei gleichen Hauptspannungen. Wie H. Hencky kürzlich bemerkt hat[1]), reichen auch für diese Spannungszustände die Gleichgewichtsbedingungen zusammen mit der Plastizitätsbedingung aus, um sie zu beschreiben, wenn man über die Lage einer Hauptspannungsrichtung unterrichtet ist. Das ist der Fall in achsensymmetrischen Feldern, in denen eine Hauptrichtung immer senkrecht zu den Meridianebenen ist. Es sei σ_r die Normalspannung in der Richtung des Halbmessers r, σ_z die zur Achse des Feldes parallele Normalspannung, σ_t die Ringspannung und τ die Schubspannung. Diese vier Größen sind als Funktionen der Zylinderkoordinaten r, z zunächst durch die beiden Gleichgewichtsbedingungen

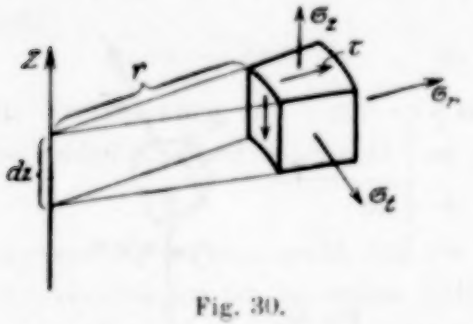


Fig. 30.

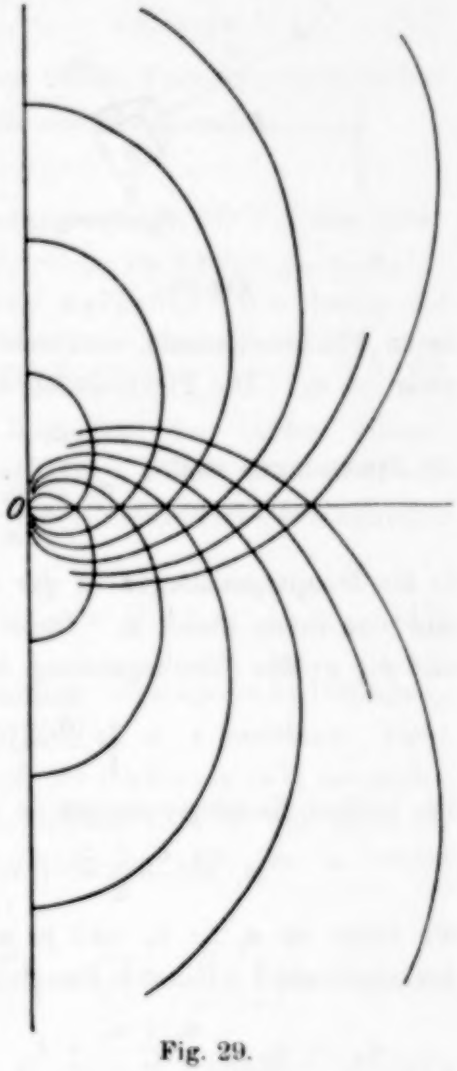


Fig. 29.

$$\frac{\partial (r\sigma_r)}{\partial r} + r\frac{\partial \tau}{\partial z} - \sigma_t = 0, \qquad r\frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{\partial (r\tau)}{\partial r} = 0 \tag{39}$$

verbunden. Die Hauptspannungen sind

$$\frac{\sigma_r + \sigma_z}{2} \pm \sqrt{\frac{(\sigma_r - \sigma_z)^2}{4} + \tau^2},\ \sigma_t. \tag{40}$$

[1]) ZS. f. angew. Math. u. Mech. **3**, 241, 1923.

die Richtungen der beiden ersteren liegen in der Meridianebene, die letzte steht senkrecht zu ihnen. Wie bereits Hencky auseinandergesetzt hat, können folgende Fälle eintreten: a) die beiden Hauptspannungen in der Meridianebene sind gleich. Dann ist die Wurzel in Gleichung (40) Null, also $\sigma_r = \sigma_z$, $\tau = 0$. Im Punkt r, z sind dann alle Normalspannungen.

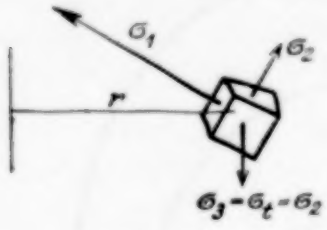


Fig. 31.

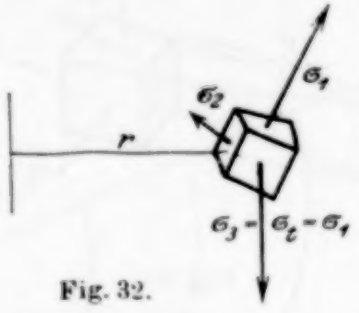


Fig. 32.

deren Flächenelemente senkrecht zur Meridianebene stehen, gleich, und zwar $= \sigma_r$. Die Plastizitätsbedingung lautet

$$\sigma_t - \sigma_r = \pm 2k,$$

die Spannungen sind:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r = \sigma_z &= \pm 2k \ln r/a, \\ \sigma_t &= \pm 2k(1 + \ln r/a) \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

b) die Hauptspannungen in der Meridianebene sind ungleich, jedoch die eine von ihnen gleich σ_t. Dann ist die Differenz der ersteren maßgebend und die größte Schubspannung des Spannungszustandes σ_r, σ_z, τ ist

$$\sqrt{\frac{(\sigma_r - \sigma_z)^2}{4} + \tau^2} = \pm k. \tag{42}$$

Die beiden Hauptspannungen in der Meridianebene sind also

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_r + \sigma_z}{2} + k, \qquad \sigma_2 = \frac{\sigma_r + \sigma_z}{2} - k. \tag{43}$$

die dritte ist $\sigma_3 = \sigma_t$, und je nachdem σ_t der algebraisch größten oder der algebraisch kleinsten Hauptspannung gleich ist, hat man zugleich

$$\sigma_3 = \sigma_t = \frac{\sigma_r + \sigma_z}{2} + k \quad \text{bzw.} \quad \sigma_3 = \sigma_t = \frac{\sigma_r + \sigma_z}{2} - k \tag{44}$$

Bei diesen Spannungszuständen sind alle Gleitflächen, die einen Winkel von 45^0 mit der algebraisch größten bzw. kleinsten Hauptspannung bilden, gleichwertig. Zur Beschreibung zieht man den Winkel β heran, unter dem die beiden meridionalen Hauptrichtungen gegen eine Ebene $z =$ konst geneigt sind und der durch

$$\operatorname{tg} 2\beta = \frac{2\tau}{\sigma_r - \sigma_z} \tag{45}$$

gegeben wird.

c) Der Sonderfall $\tau = 0$. α) Wenn $\sigma_r - \sigma_z = 2k$ und $\sigma_t = \frac{\sigma_r + \sigma_z}{2} + k$, sind $\sigma_r = \sigma_t = c$, $\sigma_z = c - 2k$ (homogener, axialer Druck). β) Wenn hingegen $\sigma_r - \sigma_z = 2k$ und $\sigma_t = \frac{\sigma_r + \sigma_z}{2} - k$, sind:

$$\sigma_r = -2k \ln r/a, \qquad \sigma_t = \sigma_z = -2k(\ln r/a + 1) \tag{46}$$

Die Vertauschung von k mit $-k$ in diesen beiden Formelgruppen liefert die beiden weiteren Möglichkeiten, die sich aus der Annahme

$$\sigma_r - \sigma_z = -2k$$

ergeben. Es sei angemerkt, daß der Spannungszustand (41) von dem unter (46) verschieden ist, im ersten Feld ist $\sigma_r = \sigma_z$, im letzten $\sigma_t = \sigma_z$.

7. Die Verzweigungsflächen sind Zylinder. Wir deuten die Rechnung für den Fall β an, daß $\sigma_3 = \sigma_t = \frac{\sigma_r + \sigma_z}{2} - k$, d. h. die Ringspannung gleich der algebraisch kleineren der beiden Hauptspannungen σ_1 und σ_2 im Meridianschnitt ist. Führt man den vorstehenden Ausdruck für σ_t in die erste der Gleichgewichtsbedingungen ein, so entsteht

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{\sigma_r - \sigma_z}{2r} + \frac{\partial \tau}{\partial z} + \frac{k}{r} = 0, \tag{47}$$

welche Gleichung zusammen mit der zweiten Gleichgewichtsbedingung und der Plastizitätsbedingung die drei Größen σ_r, σ_z, τ bestimmt. Zieht man von der nach z genommenen Ableitung der Gleichung (47) die nach r genommene der zweiten Gleichgewichtsbedingung (39) ab und führt für $\sigma_r - \sigma_z$ seinen Wert aus der Plastizitätsbedingung (42) ein, so ergibt sich die partielle Differentialgleichung für τ:

$$\pm \frac{\partial}{\partial z}\left\{2\frac{\partial}{\partial r}\sqrt{k^2 - \tau^2} + \frac{1}{r}\sqrt{k^2 - \tau^2}\right\} + \frac{\partial^2 \tau}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 \tau}{\partial r^2} - \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\tau}{r}\right) = 0. \tag{48}$$

Wenn die Schubspannung τ nur von der Koordinate r abhängt, genügt τ der Gleichung

$$\frac{d\tau^2}{dr^2} + \frac{d}{dr}\left(\frac{\tau}{r}\right) = 0, \tag{49}$$

aus der sich

$$\tau = c_1 r + \frac{c_2}{r} \tag{50}$$

ergibt. Die Integrationsfestwerte c_1, c_2 unterliegen der Einschränkung, daß $|\tau|$ nirgends größer als k werden darf. Es werden im allgemeinen

zwei koaxiale Kreiszylinder als natürliche Grenzflächen der plastischen Masse möglich. Man erhält vier verschiedene Möglichkeiten:

a) für $\tau = kr/a$ das Gebiet $0 \leqq r \leqq a$ innerhalb des Kreiszylinders vom Halbmesser a;

b) für $\tau = ka/r$ das Gebiet $a \leqq r \leqq \infty$ außerhalb des Kreiszylinders vom Halbmesser a;

c) für $\tau = -\frac{k}{a+b}\left(r + \frac{ab}{r}\right)$ eine Röhre $b \leqq r \leqq a$ mit entgegengesetzt gerichteten Schubspannungen $\tau = k$ auf der Außen- und Innenfläche;

d) für $\tau = \frac{k}{a-b}\left(r - \frac{ab}{r}\right)$ eine Röhre $b \leqq r \leqq a$ mit gleichgerichteten Schubspannungen $\tau = k$ auf beiden Begrenzungszylindern.

Wenn z. B. nach a) $\tau = kr/a = k \sin \psi$ angenommen wird, entsteht im Falle des oberen Vorzeichens vor der Wurzel:

$$\sigma_r - \sigma_z = \pm 2\sqrt{k^2 - \tau^2} = \pm 2k \cos \psi \tag{51}$$

der Spannungszustand:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r &= -2k\left(\frac{z}{a} + \ln \sin \frac{\psi}{2}\right) - k \cos \psi + c, \\ \sigma_t &= -2k\left(\frac{z}{a} + \ln \sin \frac{\psi}{2}\right) - 2k \cos \psi + c - k, \\ \sigma_z &= -2k\left(\frac{z}{a} + \ln \sin \frac{\psi}{2}\right) - 3k \cos \psi + c, \\ \tau &= k \sin \psi, \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

mit den Spannungstrajektorien:

$$\left.\begin{aligned} z &= a\left[-2 \ln \sin \frac{\psi}{2} - \cos \psi\right] + \text{konst.} \\ z &= a\left[2 \ln \cos \frac{\psi}{2} - \cos \psi\right] + \text{konst.} \end{aligned}\right\} \qquad r = a \sin \psi, \tag{53}$$

und wenn das untere Vorzeichen genommen wird:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r &= -2k\left(\frac{z}{a} + \ln \cos \frac{\psi}{2}\right) + k \cos \psi + c, \\ \sigma_t &= -2k\left(\frac{z}{a} + \ln \cos \frac{\psi}{2}\right) + 2k \cos \psi + c - k, \\ \sigma_z &= -2k\left(\frac{z}{a} + \ln \cos \frac{\psi}{2}\right) + 3k \cos \psi + c, \\ \tau &= k \sin \psi. \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

mit den Hauptspannungstrajektorien:

$$\left.\begin{aligned} z &= a\left[\quad 2\ln\sin\frac{\psi}{2} + \cos\psi\right] + \text{konst}, \\ z &= a\left[-2\ln\cos\frac{\psi}{2} + \cos\psi\right] + \text{konst}, \end{aligned}\right\} \qquad r = a\sin\psi. \tag{55}$$

Durch die Formelgruppe (54) und (55) ist eine analoge Spannungsverteilung in einem Kreiszylinder gegeben, wie die im ebenen Problem von Prandtl [s. Gl. (12)]. Durch die Formeln (54) wird das Kräftespiel beim Herauspressen einer plastischen Masse aus einem Kreiszylinder (Fig. 33) beschrieben, dessen Umfang unter Druck eine Kontraktion erfährt, während die Masse unter Reibung entlang des Mantels in der einen Richtung parallel zur Zylinderachse abfließt. Die zweite Formelgruppe (52), (53) stellt die zweite Lösung dar, die im Druckgebiet möglich ist, bei der die Spannungstrajektorien (trotz der gleichgerichteten Schubspannungen auf dem Zylinderumfang $r = a$) spiegelbildlich zur Ebene $z = 0$ verlaufen. Dieser Zustand führt jedoch auf unendlich große Spannungen in der Zylinderachse.

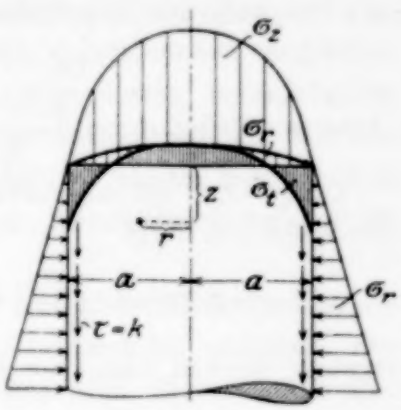


Fig. 33.

8. Die Verzweigungsflächen sind Kegel. Man wird hier räumliche Polarkoordinaten r, φ heranziehen. Es bedeuten σ_r die radiale Normalspannung, σ_m die zweite Normalspannung in der Meridianebene, σ_t die tangentiale Normal-(Ring)spannung und τ die Schubspannung. Es stehen zur Verfügung die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{\partial(r^2\sigma_r)}{\partial r} - (\sigma_m + \sigma_t)\,r - \frac{\partial\tau}{\partial\varphi} - \tau\operatorname{cotg}\varphi = 0, \tag{56}$$

$$\frac{\partial\sigma_m}{\partial\varphi} + \sigma_m\operatorname{cotg}\varphi - r\frac{\partial\tau}{\partial r} - 3\tau = 0 \tag{57}$$

und die Plastizitätsbedingung. Die drei Hauptspannungen sind:

$$\frac{\sigma_r + \sigma_m}{2} \pm \sqrt{\frac{(\sigma_r - \sigma_m)^2}{4} + \tau^2}, \quad \sigma_t. \tag{58}$$

Außer den bereits unter (7) ermittelten Gleichgewichtszuständen mit überall verschwindender Schubspannung kommt jetzt der neue

$$\sigma_r = \mp 4k\ln r/a, \qquad \sigma_t = \sigma_m = \mp 4k\ln r/a \mp 2k \tag{59}$$

einer Kugelschale hinzu. Für das Minuszeichen und $r < a$ beziehen sich die Formeln auf das Gleichgewicht einer im Fließen begriffenen Kugelschale, deren Inneres unter Druck steht. Für ein gegebenes Verhältnis des inneren zum äußeren Halbmesser ist der Druck bei der Kugelschale doppelt so groß als im Innern eines Hohlzylinders mit dem gleichen Radienverhältnis oder Querschnitt wie die Kugel.

Wenn die eine der Hauptspannungen in der Meridianebene gleich σ_t ist, ist die größte Schubspannung gleich der Wurzel im obigen Ausdruck (58), und die Plastizitätsbedingung lautet:

$$(\sigma_r - \sigma_m)^2 + 4\tau^2 = 4k^2, \tag{60}$$

σ_t kann entweder $\sigma_t = \frac{\sigma_r + \sigma_m}{2} + k$ oder $\sigma_t = \frac{\sigma_r + \sigma_m}{2} - k$ sein.

Unter der Voraussetzung $\tau = f(\varphi)$ und wenn beispielsweise die Vorzeichen wie folgt

$$\sigma_t = \frac{\sigma_r + \sigma_m}{2} + k, \quad \sigma_r - \sigma_m = 2\sqrt{k^2 - \tau^2}$$

festgelegt werden, hängt das Weitere von der totalen Differentialgleichung

$$\frac{d\tau}{d\varphi} + \tau \operatorname{cotg} \varphi - 3\sqrt{k^2 - \tau^2} = c \tag{61}$$

ab, wo c eine Konstante ist. c bestimmt den Winkel der „Grenzkegel". Für kleine Winkel φ wird in erster Näherung

$$\tau = k\varphi/\alpha$$

Lösung der Gleichung mit dem Grenzkegel $\varphi = \alpha$.

9. Die Nachspannungen in bildsam deformierten Massen. Wenn in einem beanspruchten Körper nur ein Teil bleibend deformiert wurde, wird im allgemeinen nach der Wegnahme der äußeren Belastung die Umgebung des bleibend verzerrten Bezirkes nicht spannungslos bleiben können. Dies ist bereits der Fall in der Umgebung eines jeden, in einer elastischen Masse eingebetteten, durch Translationen deformierten Kristalliten, nachdem die Spannung unter den Betrag erniedrigt wird, unter dem die innerkristalline Gleitbewegung erfolgt ist. In einem Haufwerk von fest zusammenhaltenden Kristalliten können sich die Teile eines einzelnen Kristallites nur verschieben, wenn der für die Verschiebung notwendige Freiheitsgrad oder Weg durch die elastische Nachgiebigkeit der Bettung frei wurde, oder es werden sich einzelne Schichten in zickzackförmiger Folge durch eine Reihe benachbarter Kristallite hindurch verschieben, bis sich diese Bewegung in der elastisch zurückweichenden Umgebung verliert, wie man dies beispielsweise schön auf den Gleit-

linienbildern von Tammann[1]) des vielkristallinen Elektrolytkupfer sehen kann. Der Raum für diese Verschiebungen kann jedoch auch durch die bereits im Material vorhandenen, äußerlich nicht wahrnehmbaren Risse und Unvollkommenheiten (z. B. durch nachgeben weicherer Bestandteile des Gefüges in Mehrstoffsystemen) freigegeben werden. Schließlich können bei jeder Translation sich Risse in den benachbarten Körnern oder entlang ihrer Begrenzungen bilden. Was im einzelnen unter einem gegebenen Spannungszustand und bei einer gegebenen Temperatur geschehen wird, hängt von den Festigkeitseigenschaften der einzelnen Bestandteile des Gefüges ab. Unter den verschiedenen möglichen Zuständen wird der stabilste angenommen. Aus diesen mannigfachen und sich gegenseitig beeinflussenden Vorgängen heraus müssen die verwickelten Erscheinungen gedeutet werden, die im elastisch-plastischen Verhalten und in den Bruchvorgängen der Kristallitenkonglomerate sich äußern.

In einer gewissen Analogie zu den zwei Arten der Gleitflächen, die man an den plastisch verformten Körpern beobachtet, nämlich den Translationsflächen des einheitlichen Kristalles und den Fließstreifen (Fließfiguren), welche viele Tausende von Kristalliten in Mitleidenschaft ziehen, kann man den Nachspannungen des Kleingefüges jene Eigenspannungssysteme gegenüberstellen, deren Bezirke Abmessungen besitzen, die mit den Dimensionen des Körpers vergleichbar sind.

Es ist wahrscheinlich, daß die Nachspannungen des Kleingefüges beteiligt sind an den Vorgängen, die dem Bruch nach oft wechselnder Belastung vorangehen (Dauerbruch), ferner an der Herabsetzung der Elastizitätsgrenze in einem Belastungsversuch, den man nach einem Fließversuch vornimmt, bei dem die relative Lage des Hauptspannungskreuzes im Körper oder die Größe der Hauptspannungen geändert wird. [Z. B. Verdrehen eines vorher plastisch verbogenen Stabes, oder Verbiegen eines schon bleibend verbogenen Stabes in dem entgegengesetzten Sinne[2]).]

---

[1]) Lehrbuch der Metallographie, 2. Aufl., S. 61, Fig. 28, 1921.

[2]) Die Bedeutung der Elastizität bei den plastischen Formänderungen der Metalle auch mit Rücksicht auf die Vorgänge im Kleingefüge hat besonders E. Heyn (S. Martens-Heyn, Materialienkunde **2**, A., S. 280, 1912; ferner Festschrift der KaiserWilhelm-Gesellschaft zu ihrem zehnjährigen Jubiläum, S. 121, 1921; s. auch Tammann, Metallographie, 2. Aufl., S. 80, 1921) erkannt. Seine „verborgen elastischen" Spannungen betrafen im wesentlichen die Nachspannungssysteme des Kleingefüges im Gegensatz zu seinen „Reckspannungen".

Im Gegensatz zu den quantitativ schwer faßbaren Eigenspannungen des Kleingefüges scheint es möglich, eine gangbare Theorie der Nachspannungen für plastische Deformationen in gewissen Haufwerken aufzustellen, die einen ausgesprochenen elastischen Bereich ihrer Formänderungen aufweisen. Einer der wichtigsten Stoffe dieser Art ist das weiche Eisen. Wenn man auf die Wiedergabe der Wirkungen der Nachspannungen des Kleingefüges, d. h. der Feinheiten beim Übergang in einen neuen plastischen Zustand verzichtet, kann man an die Beobachtung anknüpfen, daß ein solcher Stoff nach einer Unterbrechung der bildsamen Formänderungen, solange die Fließgrenze an keiner Stelle im Innern des Körpers wieder erreicht wird, sich im großen und ganzen wie ein elastisches Material benimmt. Entlastet man z. B. einen Stab aus weichem Eisen, den man bis über die Fließgrenze gedehnt hat, so ergibt sich sein Elastizitätsmodul nicht viel anders als vor der ersten Überschreitung der Fließgrenze. Man wird deshalb bereits ein einigermaßen zutreffendes Bild der Nachspannungen erhalten, die in einem elastisch-plastischen Material zurückbleiben, wenn man von den Spannungen σ_x^*, σ_y^*, σ_z^*, τ_{xy}^*, τ_{yz}^*, τ_{zx}^* der Last, bei der der Fließvorgang unterbrochen wurde, einen ideellen Spannungszustand σ_x, σ_y, σ_z, τ_{xy}, τ_{yz}, τ_{zx} mit rein elastischen Formänderungen abzieht, dessen Mittelkräfte bzw. Mittelmomente an denselben Stellen angreifen, wie die des mit einem Stern versehenen Systems und zu den bezüglichen Größen des letzteren Systems in einem festen Verhältnis stehen. Heben sich die beiden Kräfteresultierenden gerade auf, so sind die Nachspannungen des vollkommen entlasteten Körpers gegeben durch die bezüglichen Differenzen

$$\sigma_x^* - \sigma_x, \ldots, \quad \tau_{xy}^* - \tau_{xy}, \ldots .$$

Voraussetzung ist, daß während der Entlastung nicht an neuen Stellen die Spannungen wieder an die Fließgrenze gelangen, in welchem Falle neue plastische Gebiete entstehen, innerhalb deren wieder die Gleichgewichtsbedingungen des plastischen Zustandes anzuwenden wären. [Ein Beispiel wäre ein dickwandiges Eisenrohr, das durch einen hohen Flüssigkeitsdruck zuerst stark bleibend aufgeweitet und hierauf entlastet wird. Wenn die ringförmige Fließzone weit genug vorgedrungen ist, drücken die äußeren Teile des Rohres während der Entlastung so fest die inneren Teile zusammen, daß an der inneren Seite wieder die Fließgrenze erreicht wird[1])].

[1]) Die Erreichung der Quetschgrenze infolge einer Entlastung hat W. Krüger (a. a. O. S. 51) bei seinen oben erwähnten Versuchen beobachtet.

Die bekannte Beobachtung Bauschingers, daß sich die Fließgrenze bei Umkehrung der Belastungsrichtung erniedrigt findet, ist die Folge des Umstandes, daß die Nachspannungen der ersten Fließbelastung zusammen mit den Spannungen der umgekehrten Kraft unter einem kleineren Werte dieser letzteren die Fließgrenze wieder erreichen[1]).

H. Hencky[2]) sieht in der „Selbstverspannung" durch die Eigen- oder Nachspannungen in einem elastisch-plastischen Material die eine wesentliche Ursache der sogenannten „Verfestigung". Wir möchten die Selbstverspannung nur als eine natürliche Begleiterscheinung örtlich begrenzter bleibender Formänderungen in einem Stoff ansehen, dessen plastische Dehnungen mit den elastisch ertragenen vergleichbar sind. Die andere Ursache der Verfestigung bringt Hencky mit den Vorgängen im Kleingefüge in Verbindung. Wenn man nach einem Maß für die Gesamtwirkung der recht verschiedenen Vorgänge sucht, deren Folgeerscheinungen sich in der Laststeigerung mit den bleibenden Formänderungen äußern, wird man wohl die größte spezifische Schubspannung mit der größten spezifischen Schiebung in Beziehung bringen müssen.

---

[1]) Die Nachspannungen sehr starker plastischer Deformationen mit Dehnungen, die gegen die Einheit nicht mehr klein sind, werden erst geschätzt werden können, wenn man die Störung in der statistischen Isotropie, die mit so großen Formänderungen verbunden ist, kennen wird. Die durch die röntgenographischen Strukturbestimmungen sichergestellte Einstellung der ausgezeichneten Richtungen der Kristallite in eine bevorzugte Lage zum Spannungsfeld, wie man sie nach sehr starken plastischen Deformationen gefunden hat, läßt eine elastische Anisotropie stark ausgewalzter Bleche und Stangen erwarten. Sie wird durch die Beobachtungen von E. Schröder und G. Tammann (Über die Änderung der Klangfiguren auf Walzblechen bei ihrer Rekristallisation, ZS. f. Metallkde. **16**, 201, 1924) bestätigt. Während die Chladnische Klangfigur des „Kreuzes" bei einer elastisch-isotropen, in der Mitte festgehaltenen, freischwingenden Kreisscheibe ohne Verzerrung dem Anstrichpunkt folgt, ist bei einer stark ausgewalzten Platte eine regelmäßige Verzerrung des Kreuzes in zwei hyperbelartige Kurven bei bestimmten Lagen des Anstrichpunktes zu beobachten. Schröder und Tammann konnten auch noch zeigen, daß die mit der Walzrichtung zusammenfallenden Achsrichtungen der Anisotropie sich in den Blechen nachweisen ließen, in denen das Gefüge nach einer Erhitzung umkristallisiert war. Die von M. T. Huber (C. R., Paris, **170**, 511 und 1305, 1920) für gewisse technische Aufgaben herangezogene Theorie der Biegung einer Platte, in der die elastischen Konstanten in zwei zueinander senkrechten Richtungen verschiedene Werte haben, dürfte es vielleicht gestatten, aus den Schwingungsversuchen die elastischen Konstanten zu berechnen. — Über die in einer Walzstruktur entstandene elastische Anisotropie läßt sich auf dem von uns angedeuteten Wege natürlich nichts aussagen. Hingegen dürften die obigen Ansätze es gestatten, die Nachspannungen plastischer Formänderungen in Werkstücken abzuschätzen, beispielsweise in Stäben und Platten, die nicht zu stark bleibend verzerrt wurden.

[2]) ZS. f. angew. Math. u. Mech. **4**, 323, 1924.

wie dies bereits P. Ludwik[1]) getan hat. Das Merkmal der sogenannten Verfestigung (Kalthärtung) ist eine Zunahme der spezifischen Schubspannungen mit den Schiebungen ihrer Ebenen[2]).

---

[1]) Elemente der technologischen Mechanik. Berlin, J. Springer, 1909.

[2]) Das Henckysche Modell (a. a. O. S. 324) einer statisch unbestimmten Anordnung von drei in einem Punkte verbundener Stangen, die unter einer Kraft elastisch-plastisch deformiert werden, ist unseres Erachtens nur ein Beispiel zur Veranschaulichung der Selbstverspannung im Material. Unsere Unterscheidung der beiden Arten von Nachspannungssystemen legt es nahe, auch die mit dem Henckyschen Modell schön demonstrierbare Selbstverspannung entweder auf die Vorgänge im Kleingefüge, oder auf die Eigenspannungen in Bezirken zu beziehen, deren Abmessungen mit denen des Körpers vergleichbar sind. Soweit die Selbstverspannung als Folge der innerkristallinen Translationen sich in Bezirken von der Größenordnung des Gefügekornes bemerkbar macht, ist sie an der „Verfestigung" eines Kristallitenkonglomerats beteiligt. Wenn hingegen viele Tausende von Kristalliten in einem Teile des Körpers, in dem die Spannungen noch nicht die Fließgrenze erreicht haben, weiter angespannt werden, während ein anderer Teil des Körpers sich plastisch deformiert, so rührt die Kraftsteigerung zu einem guten Teil überhaupt nicht von den plastischen Formänderungen her.

Man wird zur Darstellung des Sachverhaltes wohl am besten nicht das Anwachsen einer Kraft oder einer über einen Querschnitt gebildeten mittleren Spannung, sondern der spezifischen Schubspannung mit der spezifischen Schiebung betrachten.

Über die Polarisation des Lichts bei Reflexion an diffus reflektierenden Körpern.

Von **G. P. Woronkoff** und **G. J. Pokrowski** in Moskau.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1924.)

Es wurde die Polarisation des diffus reflektierten Lichtes in Abhängigkeit vom Einfalls- und Reflexionswinkel gemessen. Die Polarisation zeigt bei großer Absorptionsfähigkeit des reflektierenden Körpers ein Maximum, dessen Lage vom Brechungsexponenten abhängig ist. Bei kleiner Absorption ist indessen kein Maximum der Polarisation zu bemerken.

Durch die Forschungsarbeiten Umoffs[1]) und Návrats[2]) war festgestellt worden, daß bei der Reflexion eines natürlichen Lichtstrahls an einem matten Körper die reflektierten Lichtstrahlen polarisiert werden. Dabei steigert sich die Polarisation um so mehr, je stärker die Absorption ist; und umgekehrt, wenn auf den matten Körper ein polarisierter Lichtstrahl fällt, so erleiden die von dem vorliegenden Körper am schwächsten absorbierten Strahlen die allerstärkste Depolarisation. Von den obengenannten Forschern wurde aber die Frage über die Polarisation im Falle der Reflexion des Lichts an diffus zerstreuenden Körpern nicht näher untersucht.

Wir stellten uns zur Aufgabe, die Polarisation bei verschiedenen Einfalls- und Reflexionswinkeln in Abhängigkeit von der Absorption zu bestimmen. Als Untersuchungsobjekte wurden von uns gewählt, als Grenzfälle eines stark absorbierenden Stoffes und eines nicht absorbierenden: Ruß und Magnesiumoxyd, und außerdem eine Reihe dazwischenliegender Körper: schwarzes Papier, Papier mit Rhodamin B (Gr.) und Brillantgrün extra konzentriert (Gr.) gefärbt.

Theoretischer Teil. Bei der Reflexion des Lichts an einem matten Körper setzt sich die Stärke des Lichts J_r, das in der Richtung des Winkels r zerstreut wird, aus zwei Faktoren zusammen: aus dem Licht, das von der Oberfläche des Körpers reflektiert wird, J'_r, und aus dem Licht, das aus dem Körper heraus zerstreut wird, J''_r. Da das Licht, welches aus dem Körper heraus zerstreut wird, in demselben komplizierte und vielfache Reflexionen und Brechungen erfährt, bis es wieder ins Freie gelangt, kann man es für die Mehrheit der Fälle als

[1]) N. A. Umoff, Phys. ZS. **6**, 674, 1905; **13**, 962, 1912.
[2]) Návrats, Wien. Ber. **120** [2a], 1229, 1911, Heft 7.

unpolarisiert betrachten. Auf diese Weise erscheint als einziger Träger des polarisierten Lichts dasjenige Licht, das von der Oberfläche zurückgeworfen wird. Das in der angegebenen Richtung zerstreute Licht wird an den spiegelnden Flächenelementen dieser Oberfläche, die in genau bestimmter Lage angeordnet sind, zurückgestrahlt (in erster Annäherung kann man das Licht, das an den elementaren Spiegeln mehrfach zurückgeworfen wird, außer acht lassen, da seine Intensität klein ist).

Vermittelst einer einfachen geometrischen Konstruktion ist es möglich, die Einfalls- und Reflexionswinkel an diesen elementaren Spiegeln zu bestimmen.

Bezeichnen wir mit (s. Fig. 1): MM den Querschnitt der Oberfläche, die das Licht diffus zerstreut; mm den elementaren Spiegel; ON die Normale zur Oberfläche des Körpers; On die Normale zum elementaren Spiegel; SO den einfallenden Strahl; RO den zurückgeworfenen Strahl:

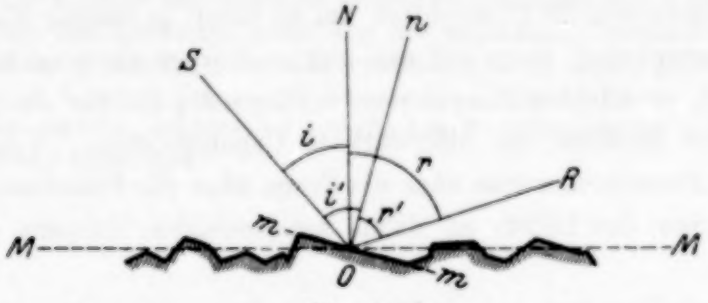


Fig. 1.

i den Einfallswinkel, r den Zerstreuungswinkel bezüglich der Normale ON; i' den Einfallswinkel, r' den Reflexionswinkel bezüglich der Normale On.

Nach den Gesetzen der regulären Reflexion setzen wir:

$$i' = r'. \tag{1}$$

Aus der Fig. 1 folgt, daß $i + r = i' + r'$, und so bekommen wir, indem wir die Gleichung (1) berücksichtigen.

$$\frac{i + r}{2} = i' = r'. \tag{2}$$

Bezeichnen wir mit I die Menge des polarisierten Lichts in den Strahlen, die von der Oberfläche des Körpers zurückgeworfen werden, so wird die relative Menge des polarisierten Lichts für diese Strahlen sein

$$R' = \frac{I}{J_r'}. \tag{3}$$

Die relative Menge des polarisierten Lichts in der ganzen Lichtmenge, das in der angegebenen Richtung zurückgeworfen wird, wird betragen

$$R = \frac{I}{J_r' + J_r''} = \frac{I}{J_r}. \tag{4}$$

Wie bekannt, hängt die Polarisation bei Reflexion an einer glatten Oberfläche von dem Einfallswinkel ab. Das Maximum der Polarisation entspricht nämlich der Größe des Winkels, der durch die Gleichung $n = \operatorname{tg} \varphi$ bestimmt wird (Brewsters Gesetz). Wenn man auf die

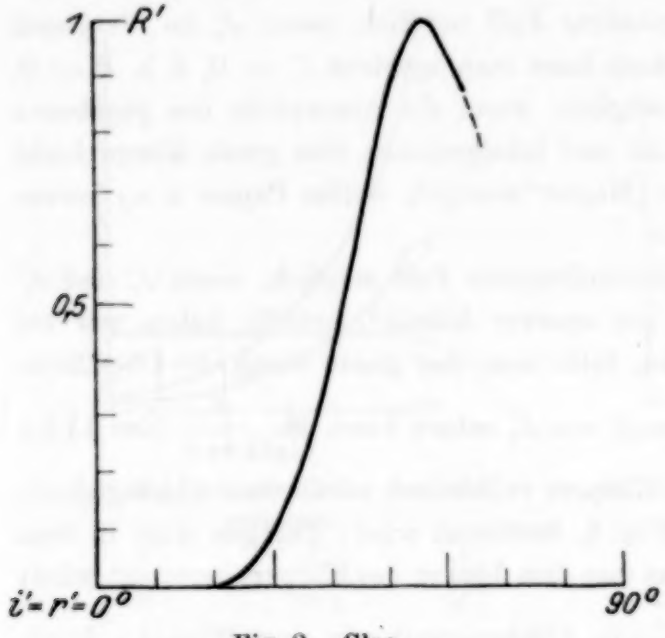


Fig. 2. Glas.

Fig. 3.

Abszissenachse die Einfallswinkel i und auf die Ordinatenachse die entsprechenden Werte der Größe R' aufträgt, so erhalten wir die Kurve Fig. 2.

Im Falle einer diffus reflektierenden Oberfläche wird, wenn der Winkel der maximalen Polarisation für den vorliegenden Körper φ ist, der Maximalwert von R' [nach Formel (2)] immer bei $\frac{i+r}{2} = \varphi = i'$ liegen. Wenn man also auf die Abszissenachse den Wert r, auf die Ordinatenachse R' aufträgt, so wird das Maximum für R' bei $\frac{i+r}{2} = \varphi$ sein. Wenn wir für i verschiedene Werte einsetzen, so wird das Maximum auf die verschiedenen r entfallen, d. h. wir erhalten eine Reihe Kurven, die einander ähnlich und in horizontaler Richtung in bezug aufeinander verschoben sind. Falls die Absorption des gegebenen Körpers so be-

deutend ist, daß $J_r'' = 0$ ist, so ergeben laut den Formeln (3) und (4) $R' = R$ und folglich die angeführten Kurven (Fig. 3) für R' auch eine Abhängigkeit zwischen R und r. Hierher gehören solche Körper wie z. B. Ruß, schwarzes mattes Glas, elektrolytisch in feiner Verteilung gewonnene Metalle u. dgl. Man muß dabei bemerken, daß R niemals den Wert 1 erreichen wird. Das kann man dadurch erklären, daß dem einmalig reflektierten Licht eine gewisse Menge Licht beigemengt wird, das zwei und sogar mehrere Male zurückgeworfen ist und überhaupt nicht polarisiertes Licht.

Es ist auch der umgekehrte Fall möglich, wenn J_r' im Vergleich zu J_r'' genügend klein ist; dann kann man ansetzen $J_r' = 0$, d. h. $R = 0$. Dieser Fall ist nur dann möglich, wenn die Absorption des gegebenen Körpers ganz unbedeutend ist und infolgedessen eine große Menge Licht aus dem Innern des Körpers (Magnesiumoxyd, weißes Papier u. a.) heraus zerstreut wird.

Endlich ist der dazwischenliegende Fall möglich, wenn J_r' und J_r'' genügend groß sind. Wie aus unserer Arbeit [1]) erhellt, haben wir bei einer sehr großen Absorption, falls man das ganze durch die Oberfläche reflektierte Licht auf Rechnung von J_r' setzen kann, für $\frac{J_r'}{\cos r}$ (das Licht, das von der Oberfläche des Körpers reflektiert wird) eine Abhängigkeit, die durch eine Kurve (1), Fig. 4, bestimmt wird; dagegen wird in dem Falle, wenn J_r'' (das Licht, das von dem Innern des Körpers zerstreut wird) die Veränderung bewirkt $\frac{J_r''}{\cos r}$ in Abhängigkeit von dem Winkel r durch die Kurve (2), Fig. 4, dargestellt. Daraus erhalten wir $\frac{J_r'}{J_r''} = \frac{\frac{J_r'}{\cos r}}{\frac{J_r''}{\cos r}}$, was durch eine Kurve ausgedrückt wird, die der Kurve für $\frac{J_r'}{\cos r}$ ähnlich ist (siehe Fig. 4_3). Zugleich ist der Anstieg dieser Kurve um so steiler, je größer der Winkel i ist. Somit können wir jetzt die Gleichung (4) in folgender Gestalt aufstellen:

$$R = \frac{I}{J_r' + J_r''} = \frac{I}{J_r'\left(1 + \frac{J_r''}{J_r'}\right)} = \frac{R'}{1 + \frac{J_r''}{J_r'}}.$$

[1]) ZS. f. Phys. **20**, 358, 1923.

$\frac{J''_r}{J'_r}$ verändert sich in Abhängigkeit vom Winkel i im umgekehrten Verhältnis zu dem von uns betrachteten Verlauf von $\frac{J'_r}{J''_r}$; der Charakter dieser Veränderung wird durch die Kurve Fig. 5 dargestellt.

Ziehen wir nun den Nenner $1 + \frac{J''_r}{J'_r}$ in Betracht, so erhalten wir eine Kurve, die der Kurve in Fig. 5 ähnlich ist und nur etwas weiter von der Abszissenachse entfernt verläuft. Wenn wir nun

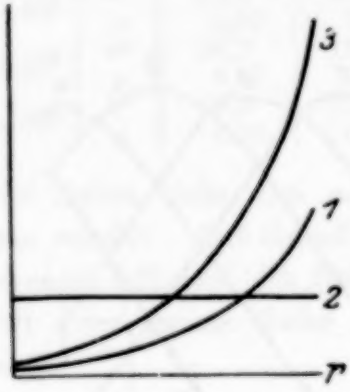


Fig. 4.

Auf der Ordinatenachse sind aufgetragen:

1. $\frac{J'_r}{\cos r}$. 2. $\frac{J''_r}{\cos r}$. 3. $\frac{J'_r}{J''_r}$.

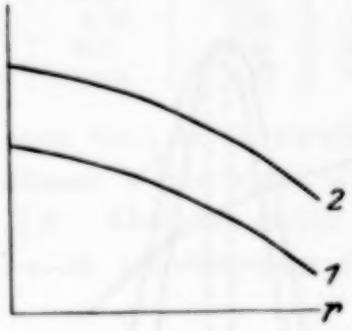


Fig. 5.

Auf der Ordinatenachse sind aufgetragen:

1. $\frac{J''_r}{J'_r}$. 2. $1 + \frac{J''_r}{J'_r}$.

jetzt gleichzeitig die Kurven (1) und (2), Fig. 6, aufzeichnen und die Ordinaten der zweiten Kurve durch die Ordinaten der ersten teilen, so erhalten wir eine neue Kurve (3), Fig. 6, welche die Veränderung $R = \frac{R'}{1 + \frac{J''_r}{J'_r}}$ kennzeichnet. Dabei kann man unschwer bemerken, daß das Maximum der Polarisation für R in das Gebiet der Winkel r verschoben wird, die größer sind als der Winkel φ (der Winkel der allerstärksten Polarisation). Hieraus erhalten wir den untersuchten Fall $\frac{i + r}{2} = \varphi$. Die Kurve (1), Fig. 6, wird um so steiler sinken, je größer im Vergleich zu 1 der Wert $\frac{J''_r}{J'_r}$ ist, d. h. je größer der Wert J''_r im Vergleich zu J'_r ist, oder je geringer die Absorption des gegebenen Körpers ist. Also je geringer die Absorption, um so mehr

verschiebt sich die maximale Größe des Wertes R in Richtung der großen Winkel r.

Experimenteller Teil. Die Bestimmung der Menge des polarisierten Lichts erfolgte mit Hilfe des König-Martenschen Spektrophotometers.

Die Apparatur bestand im folgenden. Auf dem Tischchen des Spektrophotometers wird der zu untersuchende Gegenstand aufgestellt. Das Spektrophotometer bewegte sich um eine Achse, die durch den Mittelpunkt des Spektrometers geht. Der Untersuchungsgegenstand

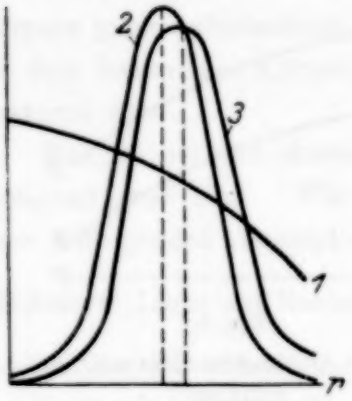


Fig. 6.

Auf der Ordinatenachse sind aufgetragen:

1. $1 + \frac{J''_r}{J'_r}$. 2. R'. 3. $R = \frac{R'}{1 + \frac{J''_r}{J'_r}}$.

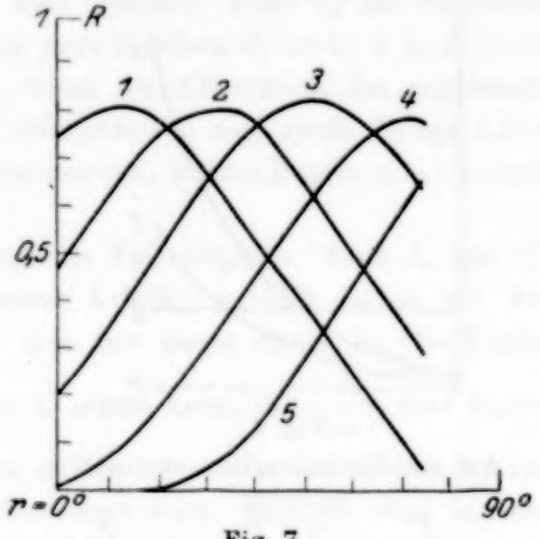


Fig. 7.

Russ $\lambda = 570\ m\mu$.

1. $i = 80^0$. 4. $i = 20^0$.
2. $i = 60^0$. 5. $i = 0^0$.
3. $i = 40^0$.

wurde mittels eines parallelen Büschels von Lichtstrahlen beleuchtet, die von einem Gleichstromlichtbogen herrührten.

Die Mehrzahl der Beobachtungen wurden in dem Quadranten ausgeführt, der dem den einfallenden Lichtstrahl enthaltenden Quadranten benachbart war.

Ruß (s. Fig. 7, Tabelle 1). Ruß wurde als ein Objekt gewählt, das für alle Lichtstrahlen eine sehr große Absorption aufweist. Wie man aus den Kurven (s. Fig. 7) ersieht, ist der maximale Wert für R ein und derselbe für alle Einfallswinkel: $i = 0^0$, 20^0, 40^0, 60^0 und 80^0.

Hierbei verschiebt sich das Maximum der Polarisation entsprechend dem Einfallswinkel; so liegt z. B. für den Winkel $i = 20^0$ das Maximum der Polarisation um $r = 70^0$, für $i = 40^0$ bei $r = 50^0$, für $i = 60^0$

bei $r = 30^0$ und für $i = 80^0$ bei $r = 10^0$, was auch gut mit dem Falle der Reflexion für Körper mit großer Absorption stimmt. Hieraus kann man auch über den Brechungskoeffizienten des Rußes einen

Tabelle 1 [1]). Ruß. $\lambda = 570\,\mathrm{m}\mu$, $\alpha_0 = 40{,}0^0$.

r		0^0	20^0	40^0	60^0	70^0	75^0
$i = 0^0$	α^0	—	39,9	36,6	27,7	22,7	21,5
	p	—	0	0,13	0,44	0,60	0,64
$i = 20^0$	α^0	39,8	34,9	27,6	19,2	16,5	16,8
	p	0,01	0,18	0,44	0,71	0,78	0,77
$i = 40^0$	α^0	34,4	25,8	17,3	16,1	19,8	21,1
	p	0,20	0,50	0,76	0,79	0,69	0,65
$i = 60^0$	α^0	26,7	17,4	16,8	26,0	30,2	31,9
	p	0,47	0,75	0,77	0,50	0,35	0,29
$i = 80^0$	α^0	18,0	15,9	24,0	33,3	37,4	38,9
	p	0,74	0,79	0,56	0,24	0,10	0,04

Schluß ziehen, falls man annimmt, daß auch hier das Brewstersche Gesetz zutrifft. Auf Grund von uns erhaltener Werte ergibt sich der Brechungskoeffizient des Rußes zu $n = 1{,}2$. Ähnliches finden wir in betreff einer ganzen Reihe pulverartiger, stark absorbierender Körper. So z. B.

für massives Nickel	für	$\lambda = 589\,\mathrm{m}\mu$ $n = 1{,}74$
		$\lambda = 527\,\mathrm{m}\mu$ $n = 1{,}63$
für galvanisch erhaltenes pulverförmiges Nickel .	„	$\lambda = 589\,\mathrm{m}\mu$ $n = 1{,}30$
		$\lambda = 508\,\mathrm{m}\mu$ $n = 1.19$
für massives Eisen	„	$\lambda = 589\,\mathrm{m}\mu$ $n = 2{,}36$
für galvanisch erhaltenes pulverförmiges Eisen .	„	$\lambda = 589\,\mathrm{m}\mu$ $n = 1{,}51_2$ [2]).
		$\lambda = 508\,\mathrm{m}\mu$ $n = 1{,}38$

Tabelle 2. Magnesia usta. $\lambda = 570\,\mathrm{m}\mu$, $\alpha_0 = 40{,}0^0$.

r		0^0	20^0	40^0	60^0	70^0
$i = 0^0$	α^0	—	39,8	39,5	39,1	37,8
	p	—	0,01	0,02	0,03	0,08
$i = 20^0$	α^0	39,7	39,7	38,8	37,5	37,2
	p	0,01	0,01	0,04	0,09	0,10
$i = 40^0$	α^0	39,4	39,4	37,8	37,2	36,7
	p	0,02	0,02	0,08	0,10	0,12
$i = 60^0$	α^0	39,0	38,6	37,5	37,5	36,8
	p	0,04	0,05	0,09	0,09	0,12
$i = 80^0$	α^0	38,8	38,1	37,9	37,4	39,6
	p	0,04	0,07	0,08	0,10	0,02

[1]) r Reflexionswinkel, i Einfallswinkel, α^0 Ablesung am Nicol des Spektrophotometers, α_0 Ablesung am Nicol des Spektrophotometers für natürliches Licht, p relative Menge des polarisierten Lichts.

[2]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chem. Tabellen 4. Aufl., S. 963, 1912.

Magnesia usta (s. Fig. 8, Tabelle 2). Wie aus den angeführten Beobachtungen ersichtlich ist, fehlt die Polarisation für alle Einfalls- und Reflexionswinkel und nur für $i = 80^0$ findet man eine unbedeutende Polarisation. Das Magnesiumoxyd kann als Beispiel eines fast gar nicht absorbierbaren Körpers betrachtet werden, nämlich eines Körpers, der dem Falle $J'_r = 0$ und $R = 0$ entspricht.

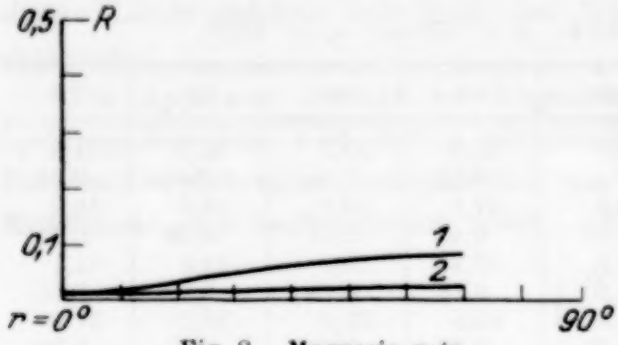


Fig. 8. Magnesia usta.
1. $i = 80^0$
2. $i = 60^0$ $\lambda = 550\ m\mu$.

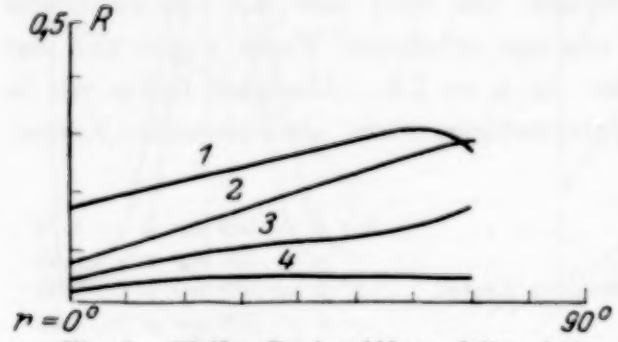


Fig. 9. Weißes Papier (Alexandritpapier).
$\lambda = 550\ m\mu$
1. $i = 80^0$ 3. $i = 40^0$
2. $i = 60^0$ 4. $i = 20^0$

Weißes Papier (vgl. Fig. 9, Tabelle 3). Bei kleinen Einfalls- und Reflexionswinkeln ist die Polarisation ganz klein. Allein mit dem Anwachsen des Einfallswinkels, sowie auch mit dem Anwachsen des Reflexionswinkels nimmt die Polarisation merklich zu und wird ganz bedeutend, indem sie bei $i = 80^0$ und $r = 70^0$ fast 30 Proz. beträgt.

Schwarzes Papier (s. Fig. 10, Tabelle 4). Die Polarisation ist schon groß bei kleinen Einfalls- und Reflexionswinkeln. Der Verlauf der Polarisationskurven erinnert beinahe an die Polarisation durch Ruß. Das Maximum der Polarisation erreicht 73 Proz.

Tabelle 3. Weißes Alexandritpapier. $\lambda = 550\ m\mu$, $\alpha_0 = 40{,}0^0$.

r		0°	20°	40°	60°	70°
$i = 0^0$	α^0	—	39,4	40.4	40,2	39,6
	p	—	0,02	—	—	0,01
$i = 20^0$	α^0	39,4	39,0	38.8	39,0	38,8
	p	0,02	0,04	0,04	0,04	0,04
$i = 40^0$	α^0	38,8	37,5	36,8	36,7	35,4
	p	0,04	0,09	0,12	0,12	0,17
$i = 60^0$	α^0	38,1	37,1	34,8	32,3	32,2
	p	0,07	0,14	0,19	0,27	0,28
$i = 80^0$	α^0	35,2	34,0	33,2	31,1	32,8
	p	0,17	0,22	0,25	0,32	0,26

Tabelle 4. Schwarzes Papier. $\lambda = 550\,\mu m$, $\alpha_0 = 40{,}0^0$.

r		0^0	20^0	40^0	60^0	70^0
$i = 0^0$	α^0	—	38,8	36,1	34,2	34,5
	p	—	0,04	0,14	0,21	0,20
$i = 20^0$	α^0	39,6	35,8	31,9	27,8	28,2
	p	0,02	0,15	0,29	0,43	0,42
$i = 40^0$	α^0	37,2	32,2	25,4	20,4	22,2
	p	0,10	0,28	0,51	0,67	0,62
$i = 60^0$	α^0	33,5	27,7	20,2	18,4	20,4
	p	0,23	0,44	0,68	0,73	0,67
$i = 80^0$	α^0	32,0	27,3	22,9	24,8	29,4
	p	0,29	0,45	0,60	0,53	0,38

Tabelle 5. Rhodamin B (Gr.) auf Alexandritpapier. $\lambda = 550\,m\mu$, $\alpha_0 = 40{,}0^0$.

r		0^0	20^0	40^0	60^0	70^0
$i = 0^0$	α^0	—	39,4	35,3	31,2	28,9
	p	—	0,02	0,17	0,32	0,40
$i = 20^0$	α^0	39,4	36,4	30,6	26,4	23,5
	p	0,02	0,13	0,34	0,48	0,58
$i = 40^0$	α^0	37,6	32,0	24,8	18,4	18,4
	p	0,09	0,29	0,53	0,73	0,73
$i = 60^0$	α^0	32,5	27,4	19,8	16,8	19,1
	p	0,27	0,45	0,69	0,77	0,71
$i = 80^0$	α^0	29,3	23,5	21,0	24,5	27,6
	p	0,38	0,58	0,65	0,54	0,44

Tabelle 6. Rhodamin B (Gr.) auf Alexandritpapier. $\lambda = 650\,m\mu$, $\alpha_0 = 40{,}0^0$.

r		0^0	20^0	40^0	60^0	70^0
$i = 0^0$	α^0	—	39,8	39,6	39,4	39,0
	p	—	0,01	0,01	0,02	0,04
$i = 20^0$	α^0	38,8	38,8	38,0	38,0	38,0
	p	0,04	0,04	0,07	0,07	0,07
$i = 40^0$	α^0	38,8	38,0	36,4	35,4	34,6
	p	0,04	0,07	0,13	0,17	0,20
$i = 60^0$	α^0	38,7	36,7	35,2	32,2	31,1
	p	0,05	0,12	0,18	0,28	0,32
$i = 80^0$	α^0	38,7	37,2	35,1	31,5	30,9
	p	0,05	0,10	0,18	0,31	0,32

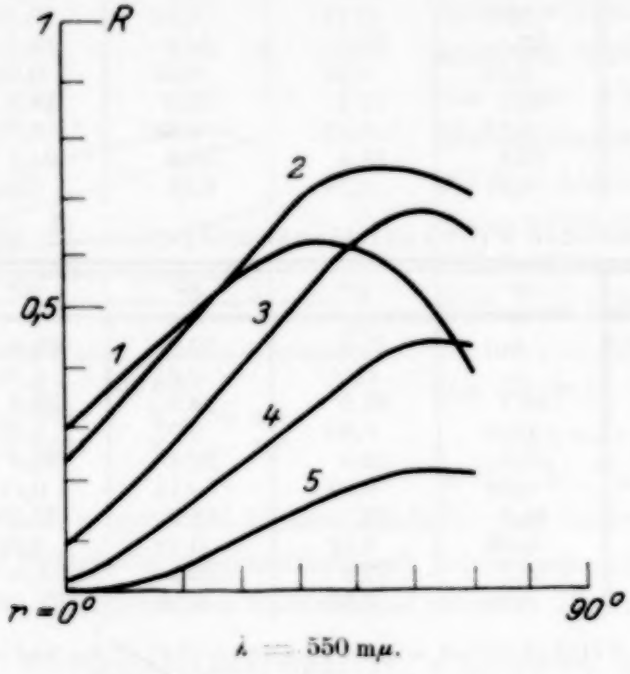
Tabelle 7. Brillantgrün extra konzentriert (Gr.) auf Alexandritpapier. $\lambda = 550\,m\mu$, $\alpha_0 = 40{,}0^0$.

r		0^0	20^0	40^0	60^0	70^0
$i = 0^0$	α^0	—	39,7	39,0	38,6	38,0
	p	—	0,01	0,04	0,05	0,07
$i = 20^0$	α^0	39,8	38,8	37,4	36,4	35,8
	p	0	0,04	0,10	0,13	0,15
$i = 40^0$	α^0	39,7	37,2	34,6	33,2	32,5
	p	0	0,10	0,19	0,25	0,27
$i = 60^0$	α^0	38,5	35,8	33,2	29,8	28,5
	p	0,06	0,15	0,25	0,36	0,41
$i = 80^0$	α^0	38,5	36,5	33,3	30,1	32,4
	p	0,06	0,13	0,24	0,35	0,27

Tabelle 8. Brillantgrün extra konzentriert (Gr.) auf Alexandrit papier. $\lambda = 650\,\mathrm{m}\mu$, $\alpha_0 = 40{,}0^0$.

r		0°	20°	40°	60°	70°
$i = 0^0$	α^0	—	39,0	37,2	35,1	33,5
	p	—	0,04	0,10	0,18	0,23
$i = 20^0$	α^0	39,4	37,0	33,1	30,2	29,2
	p	0,02	0,11	0,25	0,35	0,39
$i = 40^0$	α^0	37,8	33,6	28,1	24,2	24,9
	p	0,08	0,23	0,43	0,56	0,53
$i = 60^0$	α^0	35,0	30,5	24,8	20,8	22,2
	p	0,18	0,34	0,53	0,66	0,62
$i = 80^0$	α^0	—	27,9	24,4	24,9	27,8
	p	—	0,43	0,55	0,53	0,43

Rhodamin B (Gr.) auf Papier (s. Fig. 11, Tabelle 5 u. 6). Während für die Lichtwelle $\lambda = 650\,\mathrm{m}\mu$, d. h. für wenig absorbierbare Licht-



$\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$.

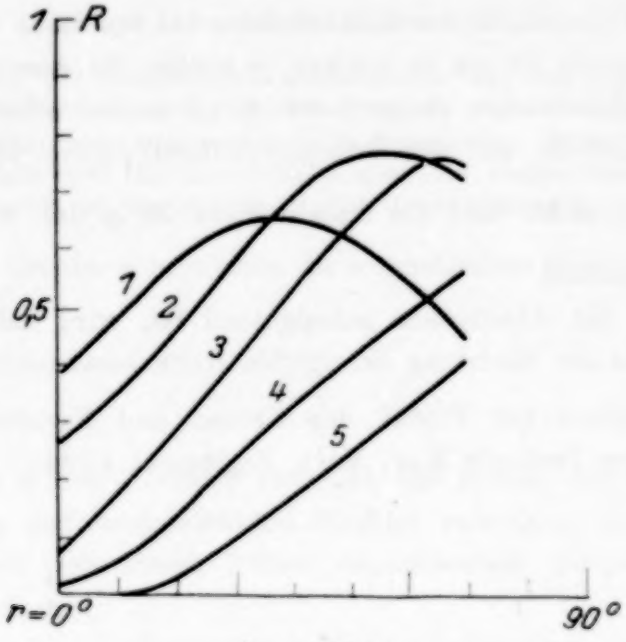
Fig. 10. Schwarzes Papier.
1. $i = 80^0$. 2. $i = 60^0$. 3. $i = 40^0$. 4. $i = 20^0$. 5. $i = 0^0$.

strahlen, die Polarisation beinahe an die Polarisation durch weißes Papier erinnert, wächst die Polarisation für Lichtstrahlen $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 570\,\mathrm{m}\mu$ stark an und erreicht beinahe die Polarisation durch schwarzes Papier.

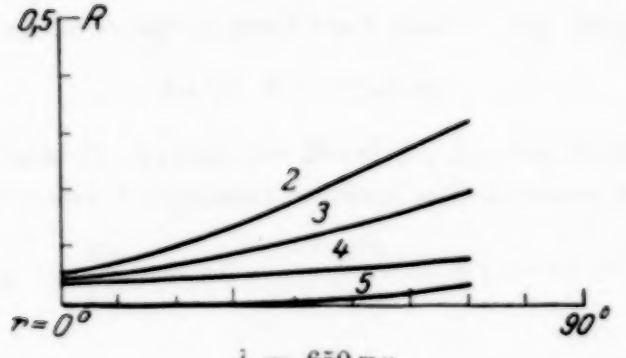
Brillantgrün extra konzentriert (Gr.) auf Papier (Tabelle 7 und 8). Das Brillantgrün polarisiert ganz wie Rhodamin am stärksten

die Strahlen, die absorbiert werden ($\lambda = 650\,\mathrm{m}\mu$), und am wenigsten diejenigen, welche wenig absorbiert werden ($\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$).

Der Umstand, daß bei Rhodamin B (Gr.) auf Papier für $\lambda = 650\,\mathrm{m}\mu$ und Brillantgrün extra konzentriert (Gr.) auf Papier für $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$



$\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$.



$\lambda = 650\,\mathrm{m}\mu$.

Fig. 11. Rhodamin B (Gr.) auf Alexandritpapier.
1. $i = 80^0$. 2. $i = 60^0$. 3. $i = 40^0$. 4. $i = 20^0$. 5. $i = 0^0$.

das Maximum der Polarisation in der Richtung der großen Winkel verschoben ist, erklärt sich durch das Vorherrschen von J_r'' gegen J_r'. Was nun die Polarisation der Lichtstrahlen betrifft, die in dem Quadranten, durch welchen die einfallenden Lichtstrahlen dringen, reflektiert werden,

so beobachtet man hier in allen Fällen eine ganz unbedeutende Polarisation, was sich dadurch erklärt, daß wir hier ein Gebiet vor uns haben, das von dem Winkel der maximalen Polarisation entfernt liegt.

Zusammenfassung.

1. Die Polarisation der Lichtstrahlen bei Reflexion an diffus reflektierenden Körpern ist um so stärker, je größer die Absorption ist.

2. Die Polarisation steigert sich mit dem Anwachsen der Winkel i und r (des Einfalls- und der Reflexionswinkel), wobei das Maximum bei $\frac{i+r}{2} = \varphi$ erreicht wird (in diesem Falle ist φ der Winkel der maximalen Polarisation).

3. Falls die Absorption unbedeutend ist, wird das Maximum der Polarisation in der Richtung der großen Reflexionswinkel verschoben.

Laboratorium für Physik der Farben und Farbstoffe des Volkswirtschaftlichen Instituts Karl Marx, September 1924.

Über die Berechnung der magnetischen Momente der Atome.

Von **N. Semenoff** in Leningrad.

(Eingegangen am 29. Oktober 1924.)

Bei der Berechnung der magnetischen Atommomente aus den Experimenten von Stern und Gerlach können die Resultate durch einen bisher unbeachteten Fehler gefälscht sein, wenn man $mv^2 = 3\frac{1}{2}kT$ annimmt. Dieser Fehler beträgt im schlimmsten Falle 100, im besten Falle aber nur einige Proz. Die Fehlergröße ist von der Spaltbreite direkt abhängig.

Stern und Gerlach berechnen die magnetischen Momente der Atome nach der Formel

$$x = \frac{\mu \frac{\partial U}{\partial x}}{2 m v^2} = \frac{A}{v^2}, \tag{1}$$

wobei sie unter x den Abstand zwischen den Mitten der Niederschläge des abgelenkten und unabgelenkten Strahles verstehen, und mv^2 durch einen von einem von ihnen früher experimentell gefundenen Mittelwert $3\frac{1}{2}kT$ ersetzen.

Schreiben wir die Gesetze der Geschwindigkeitsverteilung in der folgenden Form:

$$dn = Ce^{-\alpha v^2} v^2 dv, \tag{2}$$

oder, indem wir die Ausgangsgeschwindigkeiten der Moleküle berücksichtigen,

$$dn = Ce^{-\alpha v^2} v^3 dv, \tag{2a}$$

und berechnen dann die Anzahl der Moleküle, die von ihrer geradlinigen Bahn um den Abstand x abgelenkt wurden, so bekommen wir:

$$\varrho = \frac{dn}{dx} = 2Ce^{-\frac{\alpha A}{x}} \frac{A^{5/2}}{x^{5/2}} = 2Ce^{-\alpha v^2} v^5 \tag{3}$$

bzw.

$$\varrho = \frac{dn}{dx} = 2Ce^{-\frac{\alpha A}{x}} \frac{A^3}{x^2} = 2Ce^{-\alpha v^2} v^6. \tag{3a}$$

Das Maximum, d. h. die maximale Dichte des Niederschlags, ergibt sich dabei für ein x, das den Werten $mv^2 = 5kT$ bzw. $mv^2 = 6kT$ entspricht. Wenn wir nun den Mittelpunkt des Niederschlags des abgelenkten Strahls mit dem Punkt der größten Dichte ϱ identifizieren, bekommt der aus der Formel (1) berechnete Wert für μ einen etwa doppelt so großen Wert, als der nach Stern und Gerlach berechnete.

Berücksichtigen wir die Breite der Blende, die wir gleich $2a$ setzen, so bekommen wir statt (3a):

$$\varrho = C\frac{1}{\alpha^3}\left\{e^{-\frac{\alpha A}{x-a}}\left(1+\frac{\alpha A}{x-a}\right)-e^{-\frac{\alpha A}{x+a}}\left(1+\frac{\alpha A}{x+a}\right)\right| \qquad (4)$$

Die dieser Formel entsprechenden Kurven zeigen, daß das maximale ϱ in der Richtung verschoben wird, die einem kleineren $\overline{mv^2}$ entspricht. Den Werten $\frac{a}{\alpha A} = 0{,}1;\ 0{,}2;\ 0{,}3$ (in den Experimenten von Stern und Gerlach lagen die Dimensionen der Blenden anscheinend in diesen Grenzen) würden die Lagen der Maxima entsprechen, für welche $\overline{mv^2}$ die Bedeutung $5{,}7\,kT$; $5\,kT$; $4{,}26\,kT$ erhalten sollte.

Die Kurven, die die Formeln (3a) und (4) darstellen, fallen nach beiden Seiten ziemlich flach ab, so daß es unklar ist, weshalb bei Stern und Gerlach der Niederschlag des abgelenkten Strahls scharf begrenzt war.

Vielleicht spielt hier das Phänomen der kritischen Dichte eine Rolle, das von J. Chariton und dem Verf. beobachtet wurde und von J. Frenkel vom theoretischen Standpunkt gedeutet worden ist.

Da wir als x den Abstand zwischen den Mitten der Niederschläge des abgelenkten und nicht abgelenkten Strahls annehmen, nicht aber den Abstand zwischen dem Punkt der maximalen Dichte des abgelenkten und dem Mittelpunkt des nicht abgelenkten Strahls, so begehen wir offenbar einen Fehler, wenn wir in die Formel (1) den der maximalen Dichte entsprechenden Wert von mv^2 einführen, da die Kurve (4) wesentlich unsymmetrisch ist. Dies ist aber der Fall, und zwar ist die Kurve (4) um so unsymmetrischer, je kleiner a ist. Nehmen wir an, daß die Grenzen des Niederschlags des abgelenkten Strahls da liegen, wo $\varrho = \frac{1}{2}\varrho_{max}$ ist, so hat man an Stelle der oben gefundenen Werte $5{,}7\,kT$, $5\,kT$ und $4{,}26\,kT$ in die Formel (1) $4{,}4\,kT$, $4{,}3\,kT$ und $3{,}8\,kT$ einzusetzen. Die letzte Zahl liegt schon nahe zu der von Stern und Gerlach angenommenen.

Es ist wohl von Bedeutung, sich die oben erwähnten Verhältnisse vor Augen zu halten, wenn man die magnetischen Momente der Atome aus dem Stern-Gerlachschen Effekt berechnen will.

Leningrad, September 1924, Physik.-Techn. Röntgeninstitut.

Zur Theorie der Röntgenstrahlstreuung.

Von **Otto Halpern** in Wien.

(Eingegangen am 24. September 1924.)

Nach einer Übersicht über die bisherigen klassischen und quantentheoretischen Ansätze wird das Problem der Bewegung eines Elektrons unter Einfluß einer ebenen Welle möglichst vollständig durchgerechnet und die gestreute Strahlung angegeben. Es zeigen sich bemerkenswerte Analogien zu den Compton-Debyeschen quantentheoretischen Resultaten, sowohl was die Frequenzänderung als auch die Intensitätsverteilung anlangt. Als Ergebnis wird festgestellt, daß die Streuung von Strahlen und Elektronen durch die klassische Theorie in Korrespondenz zu den quantentheoretischen Formeln geliefert wird.

1. Übersicht über ältere Ergebnisse und Ansätze. Beobachtungen[1]) über Röntgenstrahlstreuung an Atomen niedriger Ordnungszahl haben in der letzten Zeit zu der Hoffnung Anlaß gegeben, man würde durch sie zwischen der klassischen Wellenoptik und der Nadelstrahltheorie eine Entscheidung fällen können. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß die gestreuten Strahlen eine andere Frequenz als das einfallende Röntgenstrahlbündel besitzen, daß diese Frequenzänderung mit dem Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Beobachtungsrichtung wächst, und daß die Intensität der Streustrahlung in der Einfallsrichtung größer ist als entgegengesetzt. Diese Phänomene traten um so augenfälliger auf, je härter die Primärstrahlung war. Auch bei den losgelösten Elektronen zeigte sich diese Asymmetrie, indem die Einfallsrichtung sowohl was Zahl, als auch was Geschwindigkeit anlangt, stark bevorzugt war. Zwar sind diese Angaben keineswegs unwidersprochen geblieben. In einer Reihe von Mitteilungen[2]) haben Duane, Clark und Mitarbeiter die von Compton und Ross behaupteten Frequenzänderungen teils als nicht vorhanden bezeichnet, teils als abhängig von der Art des verwendeten Streustrahlers gefunden. Diese Ergebnisse von Duane stehen nun im scharfen Widerspruch zu einer kürzlich erschienenen Note von Ross[3]), der durch photographische Aufnahmen die Universalität des Compton-Effektes bewiesen zu haben glaubt. Wir behalten bei allen folgenden Erörterungen diese experimentellen Wider-

[1]) Zusammenfassender Bericht: H. A. Compton: Bull. Nat. Res. Council **20**, 19, 1922.

[2]) Proc. of the National Academy of Science. Washington 1924.

[3]) Ebenda, Juli'ic t.

sprüche im Auge, diskutieren jedoch vor allem die Folgerungen, die sich bei Bestätigung des Comptoneffektes für das Verhältnis von Wellen- und Quantenoptik ergeben würden.

Auf Grund der klassischen Theorie, wie sie zuerst von Thomson[1]) begründet, und später für den Fall von inneratomaren Interferenzen von Debye[2]) erweitert wurde, ließen sich diese Verhältnisse in keiner Weise vorhersagen. Die theoretischen Vorstellungen lauten nach diesen Autoren etwa folgendermaßen: Die Elektronen in Atomen kleiner Ordnungszahl werden wegen der geringen Bindung an den Kern als frei betrachtet. Es falle nun eine ebene, linear polarisierte, elektromagnetische Welle auf ein ruhendes Elektron und setze dieses in Bewegung. Das Elektron vollführt dann unter Einwirkung des elektrischen Vektors eine periodische Schwingung in dessen Richtung um seine Anfangslage mit der Frequenz der einfallenden Strahlen. Die Wirkung des magnetischen Vektors sowie der Strahlungsdämpfung wird hierbei nicht ins Auge gefaßt. Auch wird in den genannten Arbeiten die Phase der einfallenden Welle zur Zeit $t = 0$ immer gleich 0 gesetzt. (Also $\mathfrak{E}\, x = A \cos 2\pi\nu t$). Die Intensität der gestreuten Strahlung berechnet sich dann als Funktion des Winkels zwischen Beobachtungs- und Einfallsrichtung nach der Thomsonschen Formel

$$J(\varphi) \sim 1 + \cos^2 \varphi, \tag{1}$$

für kleine Werte von φ tritt dann im Falle von inneratomaren Interferenzen noch eine von Debye angegebene Korrektur hinzu. Man sieht aus (1), daß die Strahlungsverteilung von der Frequenz des einfallenden Strahles unabhängig ist und daß nach dieser Fassung der klassischen Theorie niemals eine Frequenzänderung bei der Streuung zu erwarten wäre. Auch bleibt das Elektron im Mittel in Ruhe, ein Analogon zum beobachteten Photoeffekt fehlt also.

Um nun den eingangs dargelegten Beobachtungen Rechnung zu tragen, haben Compton[3]) und Debye[4]) eine Quantentheorie der Röntgenstrahlstreuung am freien Elektron aufgestellt. Im Anschluß an bekannte Einsteinsche[5]) Vorstellungen lassen sie ein einzelnes Lichtquant der Frequenz ν mit einem freien Elektron so in Wechselwirkung treten, daß dabei das Elektron in Bewegung versetzt wird und ein neues Licht-

[1]) Conduction of Electricity through Gases.
[2]) Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915.
[3]) Phys. Rev. **21**, 483, 1923.
[4]) Phys. ZS. **24**, 161, 1923.
[5]) Ebenda **18**, 121, 1917.

quant im allgemeinen anderer Frequenz und Richtung entsteht. Die Anwendung des Energie- und Impulssatzes auf den vorliegenden Fall liefert eindeutig die Frequenz des gestreuten Strahles als Funktion der Primärfrequenz und des Beobachtungswinkels nach der Gleichung

$$\nu(\varphi) = \frac{\nu_0}{1 + \frac{2h\nu_0}{mc^2}\sin^2\frac{\varphi}{2}} \tag{2}$$

oder in Wellenlängen ausgedrückt

$$\lambda(\varphi) = \lambda + \frac{2h}{mc}\sin^2\frac{\varphi}{2}.$$

Man sieht aus (2), daß die relative Frequenzänderung um so größer wird, je kurzwelliger die Primärstrahlung ist. Um auch die Intensitätsunterschiede zu deuten, geht Compton von der Bemerkung aus, daß die durch (2) gegebene Abhängigkeit der Frequenz vom Winkel identisch ist mit der Frequenzverteilung der Strahlung, die von einem mit der Geschwindigkeit

$$\frac{\frac{h\nu}{mc}}{1 + \frac{h\nu}{mc^2}} \tag{3}$$

bewegten Elektron emittiert wird. Unter Anwendung des Korrespondenzprinzips schließt Compton, daß auch die Intensitätsverteilung dieselbe sein wird, und erhält dann für diese folgende Formel:

$$E(\varphi) \sim \frac{1 + \cos^2\varphi + 2\frac{h\nu}{mc^2}\left(1 + \frac{h\nu}{mc^2}\right)(1 - \cos\varphi)^2}{\left[1 + \frac{h\nu}{mc^2}(1 - \cos\varphi)\right]^5}. \tag{4}$$

Auch in (4) erkennt man, daß die Asymmetrie mit steigender Härte zunimmt. Doch ist diese Einführung eines bewegten Elektrons bei Compton rein formal; es läßt ja auch die Thomsonsche Fassung der klassischen Theorie keinen Grund dafür erkennen, warum sich das Elektron in der Strahlrichtung in Bewegung setzen sollte. Zu erwähnen wäre noch als eine Folgerung der Debye-Comptonschen Ansätze, daß die Elektronen lediglich in die vordere Halbkugel wegfliegen können und daß die Einfallsrichtung um so mehr bevorzugt wird, je härter die Primärstrahlung ist. Auch dies ergibt sich als eine einfache Konsequenz von Energie und Impulssatz unter Hinzuziehung der erwähnten Korrespondenzbetrachtung.

Es wurde nun bereits bei einer früheren Gelegenheit[1]) darauf hingewiesen, daß man von den erwähnten Ergebnissen der Quantentheorie mindestens qualitativ Rechenschaft geben kann durch konsequente Anwendung der klassischen Anschauungen, und die vorliegende Untersuchung soll nun über die Resultate der in dieser Richtung angestellten Rechnungen Bericht erstatten. Von den Gründen, die es plausibel erscheinen lassen, daß die erwähnten Erscheinungen auch der klassischen Theorie nicht prinzipiell fremd sein können, nenne ich nur die folgenden zwei:

Bei den Rechnungen von Thomson und Debye findet eine dauernde Impulsänderung statt, da ununterbrochen ein Teil der ebenen Welle mit deren Impuls verschwindet und Kugelwellen ohne Impuls emittiert werden. Dieser Umstand, der auf Vernachlässigung des Strahlungsdruckes zurückzuführen ist, muß die Erscheinungen in dem eben geschilderten Sinne beeinflussen. Wir denken dabei vor allem an die schönen Resultate Sommerfelds bei der Deutung der ganz analogen Effekte, die bei der Emission von Röntgenstrahlen durch gebremste Elektronen auftreten. Es schien uns die Hoffnung nicht unberechtigt, daß auch bei der Umkehr der Erscheinung der Streuung und Absorption von Röntgenstrahlen mit Elektronen die klassische Theorie Frequenzverschiedenheiten und Intensitäts-Dissymmetrie zu liefern imstande sein werde.

Unser zweites Argument stammt aus einem anderen Gedankenkreise. Wir versuchen nämlich eine Umkehrung des Bohrschen Korrespondenzprinzips. Da die quantentheoretisch berechnete Frequenzänderung prinzipiell auch bei langen Wellen vorhanden sein muß, suchen wir wohl mit Recht nach dem korrespondierenden Effekt in der klassischen Theorie.

Wir haben demgemäß die Bewegung eines Elektrons im elektromagnetischen Wechselfelde einer möglichst genauen Untersuchung unterzogen. Von Vorarbeiten sind uns zwei bekannt: Fokker[2]) hat in seiner Dissertation die Brownsche Bewegung eines Elektrons im Strahlungsfelde untersucht, doch sind seine den statistischen Zwecken angepaßten Rechnungen viel zu wenig genau für unser optisches Problem. Er rechnet z. B. unter der Annahme, daß das Elektron in der Strahlrichtung nur sehr kleine Verschiebungen erfahre. Weiter wäre eine Arbeit von Jeans[3]) zu erwähnen, die gleichfalls zu strahlungstheoretischen Zwecken

[1]) Halpern, ZS. f. Phys. **21**, 151, 1924.
[2]) Phys. ZS. **15**, 96, 1914.
[3]) Phil. Mag. (5) **27**, 14, 1914.

durchgeführt wurde. Doch können wir auch sie keineswegs als befriedigende Lösung unseres Problems ansehen. Jeans rechnet unter Vernachlässigung des Strahlungswiderstandes ohne Anwendung der relativistischen Mechanik; er erhält zwar eine Translationsbewegung in der Strahlrichtung, doch ist deren Geschwindigkeit nur von der Größenordnung $\left(\frac{v}{c}\right)^2$, also eigentlich bereits außerhalb der Genauigkeitsgrenze seiner Rechnungen.

Bei der vorliegenden Untersuchung mußten wir mit Rücksicht auf die eingangs dargelegten Widersprüche in den experimentellen Befunden immer folgende doppelte Fragestellung im Auge behalten: Was sagt die klassische Theorie über die zu erwartenden Effekte aus und was die Quantentheorie? Für den Fall, daß die Beobachtungen die Existenz von Quanteneffekten bei der Röntgenstrahlstreuung nachweisen sollten, lautet die zweite Frage: Lassen sich die beobachteten Erscheinungen nur unter Zugrundelegung der Nadelstrahlhypothese oder auch unter Anwendung des Bohrschen Korrespondenzprinzips bei Heranziehung klassischer Resultate verstehen?

Außerdem mußten wir aus mathematischen Gründen eine Zweiteilung des Problems vornehmen. Die Bewegungsgleichungen lassen sich nämlich unter Anwendung klassischer Mechanik und Berücksichtigung des Strahlungswiderstandes nur approximativ integrieren. Nach relativistischer Mechanik werden sie in diesem Falle kaum lösbar. Dagegen erhält man für kurze Zeiten, deren Größenordnung weiter unten abgeschätzt ist, eine exakte Lösung auf Grund der relativistischen Mechanik unter Vernachlässigung des Strahlungswiderstandes. Dieser Fall scheint uns eine gesonderte Behandlung zu verdienen, da er, abgesehen von seiner mathematischen Geschlossenheit, auch für gewisse korrespondenzmäßige Betrachtungen von Interesse ist. Für sehr lange elektromagnetische Wellen, bei denen man für beträchtliche Zeiten von der Wirkung der Strahlungsdämpfung absehen kann, liefert er die exakte Lösung des Problems. Wir beginnen demgemäß in II. mit einer Integration der Bewegungsgleichungen nach der relativistischen Mechanik mit Vernachlässigung des Strahlungswiderstandes. In III. geben wir dann die Integration nach der klassischen Mechanik mit Berücksichtigung der Strahlungsreibung. IV. enthält die Bestimmung der emittierten Strahlung und Korrespondenzbetrachtungen.

II. Berechnung der Bewegung nach der relativistischen Mechanik unter Vernachlässigung der Strahlungsdämpfung.

Eine ebene linear polarisierte, elektromagnetische Welle mit der Fortpflanzungsrichtung in der positiven Z-Achse

$$\left(\mathfrak{E}_x = \mathfrak{H}_y = A\cos\left[2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right]\right)$$

falle auf ein zur Zeit $t = 0$ im Koordinatenanfangspunkt ruhendes Elektron. Dann lauten die Bewegungsgleichungen

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{m_0\dot{x}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) = e\,A\cos\left[2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right]\left(1-\frac{\dot{z}}{c}\right) \tag{5}$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{m_0\dot{y}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) = 0 \tag{6}$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{m_0\dot{z}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) = \frac{eA}{c}\,\dot{x}\cos\left[2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right] \tag{7}$$

Die Integration ließe sich unter Verwendung von (5 bis 7) wohl nur sehr umständlich, wenn überhaupt, durchführen, da der charakteristische Nenner $\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$ große Schwierigkeiten verursacht. Wir wenden deshalb eine Methode an, die sich auf den Umstand gründet, daß räumlich und zeitlich beliebig variable elektromagnetische Felder in relativ einfacher Art in einer verallgemeinerten Lagrangefunktion [1]) Aufnahme finden können. Diese Methode ist denn auch in der Quantenmechanik bereits mehrfach [2]) herangezogen worden. Die Bewegungsgleichungen eines Punktes, auf den elektromagnetische Kräfte wirken, lassen sich dann aus einer Lagrangefunktion folgender Gestalt ableiten:

$$L = -m_0c^2\left(\sqrt{1-\frac{\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2}{c}}-1\right)+e\left(\Phi-\frac{(\mathfrak{a}\mathfrak{v})}{c}\right). \tag{8}$$

Hierin bedeutet Φ das skalare, $\mathfrak{a}$ das Vektor-Potential des Feldes, aus denen sich die Feldstärken nach den bekannten Gleichungen ableiten.

$$\mathfrak{E} = -\left(\operatorname{grad}\Phi+\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{a}}\right), \tag{9}$$

$$\mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{a}. \tag{10}$$

---

[1]) Schott, Electromagnetic Radiation, S. 284, Cambridge, 1912.

[2]) Bohr, Quant. d. Lin.-Sp.; Burgers, Atommodell von Rutherford-Bohr. S. 106. Haarlem 1918; Halpern, ZS. f. Phys. **18**, 352, 1923.

Die übrigen verwendeten Buchstaben haben die übliche Bedeutung. Das Feld der beschriebenen elektromagnetischen Welle ist durch folgende Werte der Potentiale gegeben:

$$\mathfrak{a}_y = \mathfrak{a}_z = 0, \tag{11}$$

$$\mathfrak{a}_x = -\frac{A\,c}{2\,\pi\,\nu}\sin\left[2\,\pi\,\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right], \tag{12}$$

$$\Phi = 0. \tag{13}$$

Die Lagrangefunktion lautet also in unserem Falle:

$$L = -m_0 c^2\left(\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}-1\right)+\frac{e\,A\,\dot{x}}{2\,\pi\,\nu}\sin\left[2\,\pi\,\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right]. \tag{14}$$

Aus ihr bilden wir ganz nach den Vorschriften der klassischen Mechanik die kanonischen Impulse

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = p_x = \frac{m_0\,\dot{x}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}+\frac{e\,A}{2\,\pi\,\nu}\sin\left[2\,\pi\,\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right], \tag{15}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{y}} = p_y = \frac{m_0\,\dot{y}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \tag{16}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{z}} = p_z = \frac{m_0\,\dot{z}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

und die Hamiltonsche Funktion

$$H = \sum_i p_i\,\dot{q}_i - L$$

$$= m_0 c^2\left[\sqrt{1+\frac{1}{m_0{}^2 c^2}\left(p_x-\frac{e\,A}{2\,\pi\,\nu}\sin\left[2\,\pi\,\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right]\right)^2+p_y^2+p_z^2}-1\right]. \tag{17}$$

Die Integration läßt sich in den gewählten Variablen nicht ohne weiteres durchführen, da das System kein Energieintegral besitzt und nicht separierbar ist. Beide Eigenschaften erzielen wir durch Übergang zu einem mit Lichtgeschwindigkeit in der Z-Richtung bewegten Koordinatensystem. Die gewünschte kanonische Transformation wird von der Wirkungsfunktion

$$W = p_z(\xi + c\,t), \tag{18}$$

$$\frac{\partial W}{\partial \xi} = p_\zeta = p_z; \quad \frac{\partial W}{\partial p_z} = z = \xi + c\,t$$

geliefert. Die neue Hamiltonsche Funktion lautet jetzt nach bekannten Sätzen

$$K = H - \frac{\partial W}{\partial t} = -c\,p_\zeta + m_0 c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{m_0^2 c^2}\left(p_x + \frac{e\,A}{2\,\pi\,\nu}\sin\left[\frac{2\,\pi\,\nu}{c}\,\zeta - \delta\right]\right)^2 + p_y^2 + p_\zeta^2} - 1 \right]. \quad (19)$$

Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei ausdrücklich bemerkt, daß der hier beschriebene Übergang zu einem mit Lichtgeschwindigkeit bewegten Koordinatensystem lediglich einen formalen Kunstgriff zur Integration der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung darstellt und natürlich nicht im Widerspruch mit dem Relativitätsprinzip steht. Das verwendete Verfahren ist ganz analog der Gewinnung des Jacobischen Integrals im restringierten Dreikörperproblem, das durch Einführung eines rotierenden Koordinatensystems geliefert wird.

Die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung lautet in den neuen Variablen:

$$\frac{\partial S}{\partial t} - c\frac{\partial S}{\partial \zeta} + m_0 c^2 \left(\sqrt{1 + \frac{1}{m_0^2 c^2}\left[\frac{\partial S}{\partial x} + \frac{e\,A}{2\,\pi\,\nu}\sin\left(\frac{2\,\pi\,\nu}{c}\,\zeta - \delta\right)\right]^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial \zeta}\right)^2} - 1 \right) = 0. \quad (20)$$

Wir lösen sie durch den Ansatz

$$S = -\alpha_1 t + \alpha_2 x + \alpha_3 y + S_1, \quad (21)$$

wo S_1 lediglich eine Funktion von ζ ist. Zur Bestimmung von S_1 erhalten wir dann aus (20) nach einigen Umformungen die einfache Differentialgleichung

$$\frac{d\,S_1}{d\,\zeta}(2\,c\,\alpha_1 + 2\,m_0 c^3) = c^2(\alpha_2^2 + \alpha_3^2) - \alpha_1^2 - 2\,m_0 c^2\,\alpha_1 + \frac{\alpha_2 c^2\,e\,A}{\pi\,\nu}\sin\left(\frac{2\,\pi\,\nu}{c}\,\zeta - \delta\right) + \frac{e^2 A^2 c^2}{4\,\pi^2\,\nu^2}\sin^2\left(\frac{2\,\pi\,\nu}{c}\,\zeta - \delta\right) \quad (22)$$

und als vollständige Wirkungsfunktion den Ausdruck

$$S = -\alpha_1 t + \alpha_2 x + \alpha_3 y + \frac{1}{2\,c\,\alpha_1 + 2\,m_0 c^3}\left[\left(c^2\alpha_2^2 + c^2\alpha_3^2 - \alpha_1^2 - 2\,m_0 c^2\alpha_1 + \frac{e^2 A^2 c}{8\,\pi^2\,\nu^2}\right)\zeta - \frac{\alpha_2\,e\,A\,c^3}{2\,\pi^2\,\nu^2}\cos\left(\frac{2\,\pi\,\nu}{c}\,\zeta - \delta\right) - \frac{e^2 A^2 c^3}{2\,\pi^3\,\nu^3}\sin 2\left(\frac{2\,\pi\,\nu}{c}\,\zeta - \delta\right)\right]. \quad (23)$$

Aus S erhalten wir dann durch Differenziation sechs Gleichungen zur Bestimmung der Bewegung:

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_1} = \beta_1 = -t - \frac{S_1}{\alpha_1 + m_0 c^2} - \frac{\xi}{c}, \tag{24}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha^2} = \beta_2 = x + \frac{1}{2c\alpha_1 + 2m_0 c^3}\left[2\alpha_2 c^2 \xi - \left(\frac{c^3 e A}{2\pi^2 \nu^2}\cos\frac{2\pi\nu}{c}\xi - \delta\right)\right], \tag{25}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_3} = \beta_3 = y + \frac{\alpha_2 c \xi}{\alpha_1 + m_0 c^2}, \tag{26}$$

$$\frac{\partial S}{\partial x} = p_x = \alpha_2, \tag{27}$$

$$\frac{\partial S}{\partial y} = p_y = \alpha_3, \tag{28}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \xi} = p_\xi. \tag{29}$$ [s. Gleichung (22)]

Diese Gleichungen [(24) bis (29)] enthalten die vollständige Lösung des dynamischen Problems. Um jedoch die Koordinaten als Funktionen der Zeit allein darzustellen, ist noch die Auflösung einer Reihe transzendenter Gleichungen erforderlich. Wir zerlegen die Rechnung in zwei Teile und geben zuerst die Lösung für den speziellen Wert $\delta = 0$. Man erhält dann aus (24) bis (29) folgende Werte für die Konstanten α_i und β_i:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \beta_1 = \beta_3 = 0, \tag{30}$$

$$\beta_2 = \frac{e A}{4\pi^2 \nu^2 m}. \tag{31}$$

Einsetzen dieser speziellen Werte in (24) und (25) liefert die beiden folgenden Gleichungen:

$$x = \frac{e A}{4\pi^2 \nu^2 m}\left(1 - \cos\frac{2\pi\nu}{c}\xi\right), \tag{32}$$

$$t + \frac{\xi}{c} = -\frac{1}{2 m_0^2 c^5}\left[\frac{e^2 A^2 c^2}{8\pi^2 \nu^2}\xi - \frac{e^2 A^2 c^3}{32\pi^3 \nu^3}\sin\frac{4\pi\nu}{c}\xi\right]. \tag{33}$$

Wir behandeln zuerst (33) und führen in ihr folgende Abkürzungen ein:

$$\frac{e^2 A^2}{\pi^3 64 m_0^2 \nu^3 c^2} = \gamma, \quad \frac{4\pi\nu\xi}{c} = \psi, \tag{34}$$

$$\frac{4\pi\nu\gamma}{1 + 4\pi\nu\gamma} = \beta < 1, \quad 2\pi n = \frac{2\pi\nu}{1 + 4\pi\nu\gamma}.$$

Dann nimmt sie nach einigen Umformungen folgende Gestalt an:

$$\psi - \beta \sin\psi = -4\pi n t. \tag{35}$$

(35) ist jedoch identisch mit der Keplerschen Gleichung in der Theorie des Zweikörperproblems, wenn wir $4\pi n t$ mit der mittleren Anomalie, ψ mit der exzentrischen Anomalie und β mit der Exzentrizität der Ellipse identifizieren. Die Keplersche Gleichung ist bekanntlich mit Hilfe von Besselschen Funktionen lösbar, unter der in unserem Falle sicher erfüllten Bedingung, daß die Exzentrizität kleiner als 1 ist. Wir erhalten dann für ψ folgenden Ausdruck als Funktion der Zeit:

$$\psi = -4\pi n t - 2\sum_1^\infty k \frac{1}{k} J_k(k\beta) \sin 4\pi k n t. \qquad (36)$$

Durch Einsetzen aus (34) ergibt sich

$$\zeta = -\frac{c}{1+4\pi\nu\gamma} t - \frac{c}{2\pi\nu}\sum_1^\infty k \frac{1}{k} J_k(k\varepsilon)\sin 4\pi k n t \qquad (37)$$

und schließlich durch (18)

$$z = \frac{4\pi\nu\gamma}{1+4\pi\nu\gamma} c \cdot t - \frac{c}{2\pi\nu}\sum_1^\infty k \frac{1}{k} J_k(k\beta)\sin 4\pi k n t. \qquad (38)$$

Man sieht, daß die Bedingung $\beta < 1$ hier einen physikalischen Sinn erhält, indem sie die Unmöglichkeit der Erreichung der Lichtgeschwindigkeit durch das bewegte Elektron ausspricht. Auch die Bedingung $\dot{z} = 0$ für $t = 0$ ist durch die gegebene Lösung selbstverständlich erfüllt, da für $t = 0$

$$\dot{z} = c\,[\beta - 2(1-\beta)\sum k J_k(k\beta)] = 0,$$

welche Gleichung mit einem bekannten Satze aus der Theorie der Besselschen Funktionen [1]) identisch ist. Die Bewegung in der Z-Richtung läßt sich also für $\delta = 0$ folgendermaßen beschreiben: Das Elektron führt eine gleichförmige Translationsbewegung [2]) mit der Geschwindigkeit $\frac{4\pi\nu\gamma \cdot c}{1+4\pi\nu\gamma}$ aus, über die sich Schwingungen der Frequenz

$$2k\frac{2\pi\nu}{1+4\pi\nu\gamma} \quad (k = 1, 2\ldots)$$

lagern. Man sieht, daß die Grundfrequenz gegenüber der Primärfrequenz (abgesehen von den geradzahligen Faktoren) verkleinert ist, und zwar im Verhältnis $1-\beta : 1$.

---

[1]) Vgl. Nielsen, Handb. d. Zylinderf., Leipzig 1904, S. 71.

[2]) Translation eines Massenpunktes soll bedeuten: Bewegung ohne Änderung der Richtung.

Die Bewegung in der X-Richtung erhalten wir durch Einsetzen von (37) in (32). Die explizite Ausrechnung von x als Funktion von t scheint jedoch nach den jetzt bestehenden Hilfsmitteln der Analysis nicht möglich. Es würde sich hier im wesentlichen um Verwendung verallgemeinerter Besselfunktionen handeln. Während diese durch

$$J_k(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} \cos(k\varphi - x\sin\varphi)\, d\varphi \tag{39}$$

definiert sind, hätten wir es hier mit der analog gebauten transzendenten Funktion

$$T_k(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} \cos[k\varphi - x f(\varphi)]\, d\varphi \tag{40}$$

zu tun. $f(\varphi)$ bedeutete in (40) eine Fourierreihe mit der Grundfrequenz $2\pi n$. Doch ist die explizite Berechnung für unsere Zwecke überflüssig. Es genügt die Feststellung, daß x sich als eine Fourierreihe

$$x = \sum A_k \cos 2\pi k n t + \sum B_k \sin 2\pi k n t \tag{41}$$

darstellen läßt. Eine Translationsbewegung in der X-Richtung tritt also für $\delta = 0$ nicht auf.

Wesentlich komplizierter für die explizite Berechnung liegen die Verhältnisse, wenn $\delta \neq 0$. Zur Bestimmung der Bewegung in der Z-Richtung wäre dann bereits die Kenntnis der oben angegebenen verallgemeinerten Besselfunktionen notwendig. Doch sieht man leicht durch einen analogen Rechengang, daß die allgemeine Bewegung in der Z-Richtung sich durch folgenden Ausdruck darstellen läßt:

$$z = ct\frac{4\pi\nu\gamma}{1+4\pi\nu\gamma}(1+2\sin^2\delta) - \frac{c}{\nu}\sum_k C_k \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix} 2\pi k n' t. \tag{42}$$

In dem Ausdrucke für x tritt jedoch ein neues wesentliches Glied dazu: er lautet nämlich

$$x = F'\sin\delta t + \sum G_k \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix} 2\pi k n' t. \tag{43}$$

Man sieht als wichtigen Unterschied, daß jetzt auch in der x-Richtung eine Translationsbewegung auftritt. Die Translationsgeschwindigkeiten in beiden Richtungen sind phasenabhängig. Bei Mittelung über alle Phasen verschwindet die Translationsbewegung in der Richtung des elektrischen Vektors, während die Translationsgeschwindigkeit in der Strahlrichtung wesentlich positiv ist und daher einen von 0 verschiedenen Mittelwert liefert. Auf die physikalische Bedeutung dieses Resultats kommen wir noch weiter unten zurück. Ebenso begnügen wir uns hier

mit dem Hinweis, daß die gegebene Rechnung unter Vernachlässigung des Strahlungswiderstandes nur für kurze Zeiten Gültigkeit beanspruchen kann und werden den Grad der Näherung im nächsten Abschnitte angeben.

III. Approximative Integration unter Anwendung der klassischen Mechanik und Berücksichtigung des Strahlungswiderstandes. In diesem Abschnitte nehmen wir an, daß die Geschwindigkeit des Elektrons so klein gegen die Lichtgeschwindigkeit ist, daß die klassische Mechanik zu Recht besteht. Dagegen wird die hier gegebene Lösung auch für längere Zeiten gültig, da wir den Strahlungswiderstand mit in Rechnung ziehen. Die Differentialgleichungen der Bewegung lauten nun:

$$m\ddot{x} = eA\cos\left[\alpha\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right]\left(1-\frac{\dot{z}}{c}\right)+\frac{2e^2}{3c^3}\dddot{x}, \tag{44}$$

$$m\ddot{z} = \frac{eA}{c}\dot{x}\cos\left[\alpha\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right]+\frac{2e^2}{3c^3}\ddot{x} \tag{45}$$ [1])

$$(\alpha = 2\pi\nu).$$

Wir können zur Integration nicht mehr von der Hamilton-Jacobischen Methode Gebrauch machen, wie im vorigen Abschnitt; das Glied $\frac{2e^2}{3c^3}\ddot{x}$ macht die Aufstellung einer Lagrangefunktion bzw. kanonischer Bewegungsgleichungen unmöglich. Als Komplikation bei der Integration erweist sich die explizite Abhängigkeit der Feldstärken von z. Wir können keine strenge Lösung geben, sondern begnügen uns mit sukzessiven Approximationen. Wir setzen zunächst $z_1 = 0$ und erhalten dann für x_1 folgende Gleichung:

$$m\ddot{x}_1 = eA\cos(\alpha t+\delta)+\frac{2e^2}{3c^3}\dddot{x}_1. \tag{44 a}$$

Als Lösung setzen wir $\dot{x}_1 = Be^{i(\alpha t+\delta+\varepsilon)}+a$ [da in (45) nur $\dot{x}$, nicht x selbst auftritt] und erhalten nach bekannter Rechnung

$$B = -\frac{eA}{m\alpha},\quad \varepsilon = \frac{\pi}{2}+\frac{2e^2\alpha}{3mc^3}$$

$$\left(\varepsilon-\frac{\pi}{2}=\eta\ll 1!\right),\quad a = B\sin(\delta+\eta),$$

$$\dot{x}_1 = +\frac{eA}{m\alpha}\sin(\alpha t+\delta+\eta)+a = \frac{eA}{m\alpha}[\sin(\alpha t+\delta)+\eta\cos(\alpha t+\delta)]+a. \tag{46}$$

[1]) Der Strahlungswiderstand ist sehr klein, sein Einfluß wird im folgenden immer nur als kleine Korrektur berücksichtigt; in (45) ist er ganz zu vernachlässigen.

In zweiter Näherung setzen wir dann (46) in (45) ein und erhalten

$$\ddot{z}_2 = + \frac{e^2 A^2}{m^2 \alpha c} [\cos(\alpha t + \delta) \sin(\alpha t + \delta) + \eta \cos^2(\alpha t + \delta) - \sin(\delta + \eta) \cos(\alpha t + \delta)], \tag{47}$$

$$\dot{z}_2 = \frac{e^2 A^2}{m^2 \alpha^2 c}\left[- \frac{1}{4} \cos 2(\alpha t + \delta) - \sin(\delta + \eta) \sin(\alpha t + \delta) + \frac{\eta}{2}(\alpha t + \delta) + \frac{\eta}{4} \sin 2(\alpha t + \delta)\right] + d. \tag{48}$$

(48) führen wir nun wieder in (44) ein und schließen damit unsere Näherung ab, da wir nur bis zur Genauigkeit v^2/c^2 rechnen wollen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der letzte Term auf der rechten Seite von (44) einen kleinen Faktor trägt und deshalb in ihm $x = x_1$ gesetzt werden darf.

Wir haben also

$$m \ddot{x}_2 = e A \cos\left[\alpha\left(t - \frac{z}{c}\right) + \delta\right]\left(1 - \frac{\dot{z}}{c}\right) + \frac{2 e^2}{3 c^3} \dddot{x}_1, \tag{44 b}$$

$$m \dot{x}_2 = \frac{e A}{\alpha} \sin\left[\alpha\left(t - \frac{z}{c}\right) + \delta\right] + \frac{2 e^2}{3 c^3} \ddot{x}_1 + C = \frac{e A}{\alpha} \sin\left[\alpha t\left(1 - \frac{\dot{z}}{2 c}\right) + \delta\right] + \frac{2 e^2}{3 c^3} \ddot{x}_1 + C. \tag{49}$$

Die Integration von (49) führt auf Fresnelsche Integrale, wie sie aus der Beugungstheorie bekannt sind. Wir begnügen uns hier mit den Ausdrücken (44 b) und (49), da nur sie für die Ausstrahlung in Frage kommen. Wir haben in dem Ausdruck für z lediglich das t^2 proportionale Glied beibehalten, da alle anderen Glieder von der Größenordnung $\frac{\dot{x}^2 + \dot{z}^2}{c^2}$ sind. Die Frequenz der Schwingung in der Richtung des elektrischen Vektors beträgt

$$n = \nu\left(1 - \frac{\dot{z}}{c}\right). \tag{50}$$

Die Bewegung stellt sich also folgendermaßen dar: In der Strahlrichtung haben wir eine konstante Translationsgeschwindigkeit, Schwingungen und eine gleichförmig beschleunigte Bewegung. Die konstante Geschwindigkeit und die Schwingungen sind von der Größenordnung v^2/c^2, also zu vernachlässigen. Der der Zeit proportional anwachsende Teil ist so lange zu vernachlässigen, bis nicht

$$t \gg \frac{1}{\eta \alpha}. \tag{51}$$

Dieser Bedingung können wir eine physikalisch anschauliche Fassung geben. Sie bedeutet, daß die verstrichene Zeit größer sein muß als die Abklingzeit eines linearen Oszillators. Wir können den Ausdruck für $\dot{z}$ noch umformen. Berechnen wir hierzu die vom Elektron in der Zeit von 0 bis T ausgestrahlte Energie

$$E \doteq \int_0^T \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{x}^2 \, dt \doteq \frac{e^4 A^2}{3 m^2 c^3} T, \tag{52}$$

$$\dot{z}(T) = \frac{e^4 A^2}{3 m^3 c^4} T = \frac{E}{mc}.$$

Man sieht also, daß die jeweilige Geschwindigkeit in der Strahlrichtung, bis auf kleine Größen[1]), bestimmt ist durch die gesamte ausgestrahlte Energie. Die Bewegung in der Richtung des elektrischen Vektors besteht im wesentlichen aus einer bei Mittelung über alle Phasen verschwindenden Translationsbewegung, über die sich Schwingungen variabler Frequenz und variabler Amplitude lagern. Dabei ist die jeweilige Frequenz bestimmt durch die Geschwindigkeit in der Strahlrichtung nach (50).

Wir vergleichen nun den Gültigkeitsbereich der von uns gebrachten Näherungen.

1. Für kleine Zeiten $\left(\text{d. h. } t < \frac{1}{\eta \alpha}\right)$ und beliebige Feldstärken (Geschwindigkeiten) gilt unsere Rechnung in II.

2. Für mäßige Feldstärken (Geschwindigkeiten) und mittelgroße Zeiten gilt die Rechnung in III. Ihre Gültigkeit ist nach oben begrenzt durch den Betrag der Feldstärke und zeitlich durch die Bedingung $t \ll \frac{\varrho \, m^6 c^{10}}{e^8 A^6}$ (d. h. $\dot{z}^2 \ll c^2$). Dabei spielt die Größe der Feldstärke keine nennenswerte Einschränkung, da sie z. B. für $\alpha = 10^{19}$ etwa 10^8 betragen darf.

IV. Korrespondenzbetrachtungen. Bei den folgenden Überlegungen sehen wir zuerst von dem Phaseneinfluß und den Oberschwingungen ab. Wir haben es dann mit einem transversalen Oszillator

---

[1]) Bei dieser Berechnung ist von der Variabilität der Frequenz und der Amplitude abgesehen, da deren Einfluß auf den Wert von E außerhalb der Genauigkeit unserer Rechnung liegt.

zu tun und erhalten für die Frequenz der emittierten Strahlung $\nu(\varphi)$ als Funktion des Winkels

$$\nu(\varphi) = \frac{n}{1 - \frac{\dot{z}}{c}\cos\varphi} \tag{53}$$

und für die Intensität der in den Raumwinkel $d\omega$ fallenden Strahlung $E(\varphi)\sin\varphi\, d\varphi$

$$= \frac{e^2(\ddot{x})^2}{2c^3}\left[\frac{1}{(1-\dot{z}\cos\varphi)^3} - \frac{(1-\beta^2)}{2}\frac{\sin^2\varphi}{(1-z\cos\varphi)^5}\right]\sin\varphi\, d\varphi. \tag{54}$$

In diesem Ausdruck ist bereits über alle möglichen Polarisationswinkel gemittelt.

Wir ersehen aus diesen Formeln einen wesentlichen Unterschied in der Frequenz- und Intensitätsverteilung, je nachdem, ob wir uns auf längere oder kurze Zeiten beschränken. Bei Berücksichtigung der Strahlungsdämpfung sind Intensität und Frequenz der Strahlung zeitabhängig, da $\dot{z}$ proportional t wächst. Die Streustrahlung ist in allen Richtungen weicher als die Primärstrahlung und erreicht deren Frequenz nur in der Richtung des einfallenden Strahles. Bei Beschränkung auf kurze Zeiten ist überdies die Geschwindigkeit in der Strahlrichtung konstant, die Frequenz der Streustrahlung in einer bestimmten Richtung also konstant. Die geschilderten Effekte sind jedoch für jene Feldstärken, die wir in Lichtwellen auf Grund der klassischen Vorstellungen anzunehmen haben, so klein, daß sie wohl nie beobachtbar sind.

Zu den von Compton und Debye gegebenen Quantenformeln lassen sich im wesentlichen zwei Analogien in den klassischen Ausdrücken aufweisen. Wir können uns erstens etwa vorstellen, daß der Absorptionsakt erst nach einer längeren Zeit plötzlich vor sich geht und dann gerade 1 Quant $h\nu$ zerstreut wird. Die Dauer dieser Zeit wäre nach dieser Auffassung gleich zu setzen jener Zeitspanne, innerhalb der ein Elektron nach der klassischen Theorie das gleiche Energiequantum zerstreut. Wir erhalten durch diese Konstruktion einen konstanten Betrag von $\dot{z}$ und damit formale Übereinstimmung mit den Compton-Debyeschen Formeln. Allerdings haben wir damit dem eben geschilderten charakteristischen Ergebnis der klassischen Theorie Gewalt angetan, nämlich dem Umstand, daß die Frequenz der Streustrahlung explizite von der Zeit abhängt.

Eine zweite Analogie liegt in der Vorstellung von einem Lichtquant als einer Elementarwelle sehr großer Feldstärke. Fällt diese

auf ein Elektron, so erhält es von vornherein eine beträchtliche konstante Translationsgeschwindigkeit.

Wir sehen von dem Einfluß des Gliedes $\frac{\eta \alpha t}{2}$ dabei ab, da wir uns vorläufig auf sehr kurze Zeiten beschränken. Das Elektron bewegt sich dann in der Strahlrichtung mit einer Geschwindigkeit.

$$\beta c = \frac{e^2 A^2}{32 m^2 \nu^2 c^2 \left(1 + \frac{e^2 A^2}{16 \pi^2 m^2 \nu^2 c^2}\right)} \text{ [vgl. (39) u. (38)]};$$

um Korrespondenz mit Comptons Gleichung 2 zu erhalten, müssen wir setzen:

$$\frac{e^2 A^2}{16 \pi^2 m^2 \nu^2 c^2 \left(1 + \frac{e^2 A^2}{16 \pi^2 \nu^2 m^2 c^2}\right)} = \frac{\frac{h\nu}{mc^2}}{1 + \frac{h\nu}{mc^2}};$$

$$\frac{e^2 A^2}{16 \pi^2 \nu^2 m^2 c^2} = \frac{h\nu}{mc^2}. \tag{55}$$

Dies liefert einen Ausdruck für die Amplitude der Elementarwelle als Funktion der Frequenz und universeller Konstanten.

$$A^2 \sim \frac{h \nu^3 m}{c^2}. \tag{55 a}$$

Rechnet man unter Verwendung von (55) die Zeit aus, die erforderlich ist, damit nach der klassischen Theorie ein Elektron unter Einfluß einer solchen Elementarwelle ein Quantum $h\nu$ zerstreut, so erhält man sehr angenähert $\frac{1}{\eta \alpha}$, das ist die Abklingzeit desjenigen Oszillators, von dem wir uns die Welle ausgesandt denken.

Wir können jedoch die Korrespondenzüberlegungen noch weiter fortführen. Die Energie der Elementarwelle (55) drückt sich klassisch folgendermaßen aus:

$$E \sim A^2 q l \sim A^2 q \tau c, \tag{56}$$

q = Querschnitt, l = Länge, $A = \frac{3 m c^4}{8 \pi^2 e^2 \nu^2}$, τ = Abklingzeit.

Diese wie alle folgenden Relationen sollen nur bis auf Zahlenfaktoren angegeben werden, was ja schon durch die Verwendung von Begriffen wie Abklingzeit angezeigt erscheint. Wir setzen (55) in (56) ein und erhalten dann

$$E = h\nu \sim q \cdot \frac{m^2 c^4 h \nu}{e^4}, \quad q \sim \frac{e^4}{m^2 c^4} \text{ (Elektronenradius!)}.$$

Fragen wir nun umgekehrt nach der Amplitude a desjenigen Oszillators, der eine solche Elementarwelle emittiert. Bekanntlich gilt

$$A^2 \sim \frac{e^2 \nu^4 a^2}{r^2 c^4} \sim \frac{e^2 \nu^4 a^2}{q c^4}.$$

Durch Einsetzen von (55) und (56) ergibt sich schließlich

$$a^2 \sim \frac{h}{m \nu}\,^{1}), \tag{57}$$

was mit der Quantenbedingung für den Oszillator bis auf einen Zahlenfaktor übereinstimmt. Wir möchten nicht unterlassen, auf den keineswegs eindeutigen, hypothetischen Charakter dieser Überlegungen hinzuweisen.

Die auftretenden Oberschwingungen korrespondieren in jenen Fällen, wo k Quanten der Frequenz ν in ein Quant der Frequenz $k\nu$ umgewandelt werden. Dieses Ergebnis stellt, wie ich einer mündlichen Bemerkung von W. Pauli verdanke, ein korrespondenzmäßiges Analogon zu gewissen, von Einstein und Ehrenfest[2]) angegebenen Quantenprozessen dar.

Zum Schlusse noch einige Bemerkungen über den Phaseneinfluß. Es handelt sich hier, wie wir glauben, um einen Effekt, der in früher gerechneten optischen Problemen noch nicht aufgetreten ist. In keiner uns bekannten Rechnung ändert die Phase eines einzelnen Strahles prinzipiell benachbarte Erscheinungen so ab, wie es hier der Fall ist. Wir müssen nur bedenken, daß die phasenabhängige Translationsgeschwindigkeit in der Richtung des elektrischen Vektors und des Strahles die Frequenz der Streustrahlung bestimmt, und daß wir eigentlich immer auch einen Dopplereffekt in der Richtung des elektrischen Vektors hätten in Rechnung ziehen müssen. Eine Mittelung über die Phase erscheint hier nicht ohne weiteres erlaubt, da eben jedem Wert von δ eine andere Farbe der Streustrahlung entspricht. Was die Korrespondenz mit den Quantenformeln anlangt, so weist die quantentheoretisch berechnete Strahlenstreuung keine Analogie zu den Phaseneffekten der klassischen Theorie auf. Es ist für die Quantentheorie genau so, als ob wir von vornherein über alle Phasen gemittelt hätten. Dagegen findet der Phaseneinfluß sein Analogon in der Elektronenstreuung, die nach beiden Theorien nur in die vordere Halbkugel rotationssymmetrisch um die Strahlrichtung erfolgen kann.

---

[1]) Diese Relation wäre aus Dimensionsgründen selbstverständlich, wenn man von vornherein wüßte, daß a nur von h, m und ν abhängt. Dies ist aber keineswegs von vornherein notwendig, da in unseren Beziehungen auch e und c auftreten, wodurch die Dimensionsbetrachtung vieldeutig wird.

[2]) ZS. f. Phys. **19**, 301, 1923.

Wir wollen hier noch die auf den ersten Blick verwunderliche Tatsache aufklären, wie es zustande kommt, daß ein Elektron einen Impuls senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Welle erhält. Zu diesem Zwecke berechnen wir den Impuls einer in der z-Richtung fortschreitenden ebenen Welle, die in der x- und y-Richtung sich von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken möge. Diese unendliche Ausdehnung ist ganz unwesentlich, sie erleichtert nur die Übersicht, da wir dank ihr von Randeffekten absehen können. Eine am Rand abgeschnittene ebene Welle würde den Feldgleichungen (div $\mathfrak{E} = 0$) nicht genügen. In der z-Richtung erstrecke sich die Welle für $t = 0$ von $z = a$ bis $z = b$; dies seien $(k + \alpha)$ Wellenlängen ($\alpha < 1$). Es sei $\mathfrak{E}_x = \mathfrak{H}_y = A \sin\left[2\pi\nu\left(t - \frac{z}{c}\right)\right]$. Im Koordinatenanfangspunkt ruhe ein Elektron, die Welle habe dieses noch nicht erreicht.

Der gesamte Impuls des Systems ergibt sich dann zu

$$\mathfrak{G} = \frac{1}{4\pi c}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{a}^{b}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]\,dx\,dy\,dz = \frac{1}{4\pi c}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{a}^{b}[\mathfrak{E}_1\mathfrak{H}] + [\mathfrak{E}_2\mathfrak{H}]\,dx\,dy\,dz,$$

wobei $\mathfrak{E}_1$ die von der Welle, $\mathfrak{E}_2$ die vom Elektron herrührende elektrische Feldstärke an jedem Punkt des Raumes darstellt.

Man sieht sofort, daß $\mathfrak{G}_y = 0$, wegen $\mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_z = 0$. Weiter erkennt man auch ohne Rechnung, daß $\mathfrak{G}_x = \int \frac{1}{4\pi c}[\mathfrak{E}_1\mathfrak{H}]\,dx\,dy\,dz$, weil die Beiträge von $\mathfrak{E}_2$ sich gegenseitig gerade aufheben. Anders steht es mit $\mathfrak{G}_x$.

$$\mathfrak{G}_x = \frac{eA}{4\pi c}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{a}^{b}\frac{z}{(x^2+y^2+z^2)^{3/2}}\sin\left(z\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)\right]dx\,dy\,dz$$

$$= -\frac{eA}{4\pi c}\int_{a}^{b}dz\int_{0}^{\infty}r\,dr\int_{0}^{2\pi}d\varphi\,\frac{z}{(r^2+z^2)^{3/2}}\sin\left[2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)\right]$$

$$= -\frac{eA}{2c}\int_{a}^{b}dz\sin\left[2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)\right]\frac{z}{(r^2+z^2)^{1/2}}\Bigg|_{r=0}^{r=\infty}$$

$$= \frac{eA}{4\pi\nu}\cos\left[2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)\right]\Bigg|_{z=a}^{z=b} = \frac{eA}{4\pi\nu}(\cos 2\pi a - 1).$$

Jetzt lassen wir die Welle über das Elektron hinwegstreichen. Denken wir uns die Masse des Elektrons sehr groß, so wird es, wie

aus den später gegebenen Lösungen hervorgeht, sehr wenig Energie zerstreuen und nur eine sehr kleine Geschwindigkeit erhalten, der ihm in der x-Richtung erteilte Impuls bleibt jedoch dadurch unbeeinflußt. Wenn die Welle das Elektron passiert hat, ist für die Impulsberechnung alles so wie früher, lediglich das Vorzeichen von $\mathfrak{E}_z$ hat sich umgekehrt. Die Änderung der Zeit kompensiert sich, wie man leicht sieht, dadurch, daß die Integrationsgrenzen gewandert sind. $\mathfrak{G}_x$ wird also jetzt:

$$-\frac{eA}{4\pi\nu}(\cos 2\pi\alpha - 1).$$

Das Elektron muß also in unserer Näherung den Impuls

$$\frac{eA}{2\pi\nu}(\cos 2\pi\alpha - 1)$$

in der Richtung des elektrischen Vektors erhalten haben; zu dem gleichen Resultat gelangt man auch durch Anwendung von (46).

Wir glauben, zusammenfassend sagen zu dürfen, daß die konsequente Anwendung der klassischen Theorie weitgehend ein korrespondenzmäßiges Verständnis der von der Quantentheorie geforderten Effekte gestattet.

Universität Wien, Institut für theoretische Physik.

Nachtrag.

Geraume Zeit nach Vollendung der vorliegenden Untersuchung [1]) erhielt ich Kenntnis von einer Arbeit von K. Försterling [2]) über dasselbe Thema. Diese Untersuchung hat mit der unseren mehrfache Berührungspunkte, besonders mit III. Doch sei es uns gestattet, die Gründe anzugeben, aus denen wir die Försterlingsche Arbeit nicht als Lösung des Problems ansehen können. Försterling [3]) vernachlässigt nämlich bei seiner Integration von vornherein das Fortschreiten der Welle, d. h. er setzt $\mathfrak{E}_x = \mathfrak{H}_y = Ae^{iwt}$ statt $Ae^{iw\left(t-\frac{z}{c}\right)}$. Dadurch wird die Integration zwar sehr einfach, aber auch inkonsequent, da das Glied mit z eine Frequenzänderung 1. Ordnung in $\frac{v}{c}$ liefert. Försterlings Formeln liefern demgemäß einen inversen Comptoneffekt

$$\nu(\varphi) = \frac{\nu}{1-\beta\cos\varphi}, \quad \text{statt} \quad \nu(\varphi) = \frac{\nu(1-\beta)}{1-\beta\cos\varphi}.$$

---

[1]) Vgl Anm. 1 auf S. 155; der Inhalt der vorliegenden Untersuchung wurde bereits im Juni als Vortrag für den Innsbrucker Naturforschertag angemeldet.

[2]) Phys. ZS. **25**, 313, 1924.

[3]) l. c., S. 314.

Um diesen fehlenden Faktor $1 - \beta$ zu erhalten, stellt Försterling [1]) Betrachtungen über Dopplersche Korrektion an, die wir für prinzipiell unangebracht halten, da die Integration der Bewegungsgleichungen und die Beobachtung der Streustrahlung in demselben Bezugssystem vor sich geht. Försterling vernachlässigt weiter den Einfluß der Phase δ und erfüllt in seiner Lösung die von ihm geforderte Bedingung $\dot{x} = 0$ für $t = 0$ nicht; er erhält infolgedessen keine Translation in der Richtung des elektrischen Vektors und auch keine Korrespondenz zur Elektronenstreuung. Bei der Diskussion der Korrespondenzbeziehungen ist unser Analogon mit der „Elementarwelle" nicht erwähnt.

Anmerkung bei der Korrektur. Das erste korrespondenzmäßige Analogon findet sich kurz dargestellt in einer Arbeit von Lenz [2]).

[1]) l. c., S. 315.
[2]) ZS. f. Phys. **25**, 310—311. 1924.

Zur Frage der Quecksilberisotopen.

Von **Felix Stumpf** in Neubabelsberg-Bergstücken.

(Eingegangen am 8. November 1924.)

Aus den Astonschen Versuchen geht nicht hervor, ob die Linie 197 dem Quecksilber oder Gold angehört. Es wird vorgeschlagen, die Linie auf einer unbelegten Platte anzufangen.

Während es bei radioaktiven Stoffen mehrfach vorzukommen scheint, daß verschiedene Elemente gleiches Atomgewicht haben, ist dies bei den anderen Elementen nicht beobachtet worden. Allerdings finden sich in den Tabellen Astons in Phil. Mag. **39**, 1920 Angaben, welche besagen, daß Isotope einiger Elemente sich in bezug auf das Atomgewicht überdecken. So liegt das Argonisotop mit dem Atomgewicht 36 zwischen den Chlorisotopen 35 und 37, ferner kollidieren zwei Kryptonisotope vom Atomgewicht 78 und 80 mit Bromisotopen 79 und 81. Diese Zahlen können aber wohl kaum als ganz sicher betrachtet werden, zumal Aston sie bei Argon selbst als unsicher bezeichnet. An sich wird man es als unwahrscheinlich ansehen dürfen, daß zwei Elemente genau gleiches Atomgewicht haben.

Für Quecksilber gibt Aston die Atomgewichte 204, 202, 200 und 197 an. Die letztere Zahl stimmt fast genau mit dem Atomgewicht des Goldes überein. Da die Methode Astons nichts über die Natur des beobachteten Stoffes, also über die Kernladungszahl, aussagt, so ist selbstverständlich die Deutung Astons, daß es ein Hg 197 gibt, nicht ausgeschlossen, jedoch erscheint dieselbe aus den angeführten Gründen nicht als wahrscheinlich. Dann bestehen zur Erklärung dieses Befundes zwei weitere Möglichkeiten. Erstens kann die Linie 197 dem Gold angehören, welches in dem benutzten Quecksilber gelöst war, zweitens kann man, wenn die Beobachtung Miethes über die Umwandlung von Quecksilber in Gold sich bestätigen sollte, annehmen, daß bei den ähnlichen Versuchsbedingungen auch bei der Kanalstrahlenanalyse diese Umwandlung erfolgt sei. Da nun anscheinend die Intensität der Linie 197 von derjenigen der anderen Linien nicht sehr verschieden war, so dürfte die erstere Deutung bei dem geringen Prozentsatze des gelösten Goldes auch nicht wahrscheinlich sein.

Es möge darauf hingewiesen werden, daß eine Prüfung der Frage, ob die Linie 197 dem Gold oder Quecksilber angehört, dadurch möglich erscheint, daß man in der Anordnung Astons den dem Atomgewicht 197 entsprechenden Molekülstrahl statt auf einer photographischen Schicht auf einer unbelegten Glas- oder Quarzplatte auffängt. Da bei den Mietheschen Versuchen die Lampengefäße rotgefärbte Stellen aufweisen, welche dem kolloidalen Gold zugeschrieben werden, so müßten bei der geschilderten Abänderung der Astonschen Anordnung die Platten bei genügend langer Exposition an der betreffenden Stelle eine Rotfärbung zeigen, falls die Strahlen dem Gold, sei es gelöst oder entstanden, angehören.

Einige neue charakteristische Abstände bei der Glimmentladung.

Von **A. Günther-Schulze.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1924.)

Werden bei einer normalen Glimmentladung die Anode und Kathode einander genähert, so verschwindet bei einem scharf einstellbaren Abstande D die anodische Glimmhaut. Gleichzeitig ändert sich die Spannung um den Betrag der Ionisierungsspannung des benutzten Gases. Bei gegebenem Gas ist $p \cdot D = \text{const}$, wenn p der Gasdruck ist. Ferner ist im Gebiete des anomalen Falles, wenn V_a die Spannung zwischen den Elektroden ist, $\frac{p \cdot D}{V_a^2} = \text{const}$ in N_2, O_2 und H_2O, dagegen annähernd $\frac{p \cdot D}{V_a} = \text{const}$ in H_2. Ein völlig abweichendes Verhalten zeigt Ar. — Die Dicke der anodischen Glimmhaut ist bei größeren Gasdrucken vom Gasdruck fast gänzlich unabhängig. — Werden zwei parallel geschaltete Kathoden einander gegenübergestellt, von der gemeinsamen Anode umgeben, und zwischen Anode und die beiden Kathoden eine so große konstant gehaltene Spannung gelegt, daß beide Kathoden vollständig von der Glimmentladung bedeckt sind, so beginnt die Stromstärke zu steigen, sobald die beiden Kathoden einander so weit genähert werden, daß die Primärelektroden in den gegenüberliegenden Fallraum eindringen. Die Abstände der Kathoden, bei denen eine Zunahme des Stromes um 10 Proz. stattgefunden hat, sind geringer als die eingangs erwähnten Abstände D.

An der Kathode der Glimmentladung sind folgende mehr oder weniger gut definierte Abstände bekannt:

1. Die Dicke der auf der Kathode aufsitzenden Glimmhaut: unscharf.

2. Der Abstand d_n von der Kathode bis zur inneren Glimmlichtkante: ziemlich scharf.

3. Der Abstand von der Kathode bis zur äußeren Glimmlichtkante: unscharf.

Hierzu treten in der vorliegenden Arbeit zwei neue Größen, nämlich:

4. Der Abstand D von der Kathode, in welchem beim Nähern der Anode die anodische Glimmhaut verschwindet: scharf.

5. Der Abstand δ zwischen zwei parallel geschalteten Kathoden, in welchem die Glimmentladungen beginnen, sich gegenseitig zu beeinflussen: ziemlich scharf.

Über die anodische Glimmhaut der Glimmentladung liegen Untersuchungen von Gehrcke[1]) und von Gehrcke und Reichenheim[2]) vor.

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 65, 1905.

[2]) Ebenda **10**, 222, 1908.

Danach ist die Glimmhaut in gewöhnlichen Geisslerröhren schwer zu beobachten, weil sie von der hellen positiven Lichtsäule überstrahlt wird. Sorgt man durch Entfernung der Gefäßwände dafür, daß die positive Lichtsäule verschwindet, so hebt sich die Glimmhaut auf der Anode scharf ab. Mit Hilfe von Wechselstrom und unter Verwendung von zwei Drahtelektroden zeigte Gehrcke, daß die von der anodischen Glimmhaut bedeckte Oberfläche mit der Stromstärke steigt. Ferner fand er, daß dieser Effekt mit Gleichstrom schwieriger zu erhalten ist, weil sich bei Gleichstrom leicht andere Erscheinungen einstellen, die zu ihrer Ausbildung Zeit brauchen, so daß sie bei Wechselstrom fehlen. Ferner fand G. C. Schmidt[1]), daß die anodische Glimmhaut verschwindet, wenn die Anode von Kathodenstrahlen getroffen wird.

Für die im folgenden beschriebenen Versuche diente als Versuchsgefäß ein großer Rezipient von 19 cm Durchmesser und 20 cm Höhe. Die untere Elektrode war eine ebene Eisenscheibe von 18 cm Durchmesser und 1 cm Dicke, die auf dem Boden des Rezipienten auflag. Darüber befand sich — in der Höhe verstellbar — ein Eisenzylinder von 3 cm Länge und 3 cm Durchmesser, der bis auf die untere Stirnfläche vollständig mit Glimmer abgedichtet war. Die freien Elektrodenoberflächen waren also bei der unteren Eisenplatte 275 qcm, bei dem oberen Eisenzylinder 7,07 qcm. Im Rezipienten befand sich eine größere Menge trockenes P_2O_5.

1. ΔV. Ist der obere Eisenzylinder Kathode, die Stromstärke der Glimmentladung so groß, daß die freie Oberfläche der Kathode gerade vom Glimmlicht bedeckt ist, also die sogenannte normale Glimmentladung vorliegt, und ist die bewegliche Kathode von der als Anode dienenden großen Eisenplatte hinreichend weit entfernt, so zeigt sich auf dieser, der Kathode gegenüber, die anodische Glimmhaut als flache, in der Regel kreisförmige Scheibe mit verwaschenem Rande, die nach oben sehr scharf begrenzt ist. Der Raum zwischen dem kathodischen Glimmlicht und der Anodenglimmhaut ist lichtlos. Wird die Kathode bei konstanter Stromstärke allmählich der Anode genähert, so verschwindet bei einer ganz bestimmten Entfernung D die anodische Glimmhaut ziemlich plötzlich, so daß sich D auf etwa 2 Proz. genau einstellen läßt. Gleichzeitig mit dem Verschwinden der anodischen Glimmhaut ändert sich die Spannung V zwischen den Elektroden ziemlich plötzlich um den Betrag ΔV. Den Verlauf der Spannung zwischen den Elektroden als

[1]) Ann. d. Phys. **12**, 622, 1903.

Funktion des Elektrodenabstandes bei konstantem Druck und normaler Stromstärke in H_2 zeigt Fig. 1. Bei D_1 beginnt die anodische Glimmhaut zu verblassen, bei D ist sie vollständig verschwunden. Das Wiederansteigen der Spannung bei sehr geringen Abständen rührt, wie bekannt, daher, daß sich das Kathodenglimmlicht nicht mehr ungestört auszubilden vermag.

Da die Spannung nach Fig. 1 nicht plötzlich, sondern über eine Strecke $D_1 - D$ hin abfällt, muß man, um den Spannungssprung, der das Verschwinden der Glimmhaut begleitet, zu finden, den oberen, geraden Teil der Spannungskurve bis zum Abstande D verlängern und kann dann

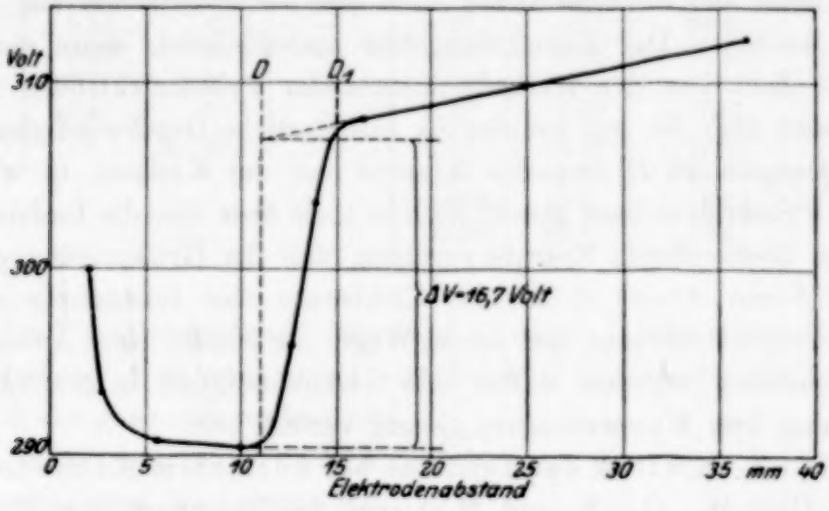


Fig. 1.

auf der in D errichteten Senkrechten den Spannungssprung — wie in Fig. 1 angegeben — direkt abgreifen. Bei den Gasen N_2 und O_2 verläuft die Spannungskurve ganz in der gleichen Weise. In H_2O ist infolge des großen Widerstandes der Gasstrecke der Spannungsanstieg mit zunehmendem Abstande so groß, daß sich der Spannungssprung viel weniger scharf abhebt als bei den anderen Gasen, so daß seine Messung unsicher wird. Für Ar reichten die Abmessungen des Gefäßes zur Messung von ΔV nicht aus. Die folgende Zusammenstellung enthält die aus einer Anzahl Einzelversuche ermittelten Werte von ΔV in Volt.

Tabelle 1.

Gas	ΔV	V_i
H_2	16,7	16,5
O_2	14,2	14,0—15,5
N_2	16,5	16,9
H_2O	12,2	—

Um festzustellen, ob ΔV auch vom Material der Anode abhängt, wurde statt Eisen Magnesium verwendet, wobei sich in H_2 genau der gleiche Wert von 16,7 Volt wie bei Eisen ergab. ΔV ist vom Anodenmetall unabhängig. Aus der vorstehenden Tabelle folgt, daß ΔV gleich der Ionisierungsspannung V_i des betreffenden Gases ist. Die Erklärung liegt nahe. Durch das Wegwandern der Kationen von der Anode entsteht an ihr eine Raumladung, die so lange wächst, bis durch Stoßionisierung von den Elektronen an der Anode hinreichend Kationen geschaffen werden, um ein weiteres Wachsen der Raumladung zu verhindern. Hierzu muß infolge der verschiedenen Beweglichkeiten der Elektronen und Kationen der Größenordnung nach auf 10^2 Elektronen ein Kation erzeugt werden. Das Raumladungsfeld verschwindet, wenn eine hinreichende Zahl von der Kathode kommender Primärelektronen an der Anode noch über die zur Ionisierung erforderliche Geschwindigkeit verfügt. Demnach ist D derjenige Abstand von der Kathode, in welchem von den Primärelektronen gerade noch so viele über eine die Ionisierungsspannung übertreffende Energie verfügen, daß der Größenordnung nach auf je 10^2 zur Anode strömender Elektronen eine Ionisierung erfolgt. Da die Primärelektronen auf ihrem Wege zur Anode eine Anzahl von Zusammenstößen erleiden, dürfte ihre Geschwindigkeit in der Nähe der Anode nach dem Maxwellschen Gesetz verteilt sein.

2. D. a) Einfluß des Druckes bei normalem Kathodenfall. Für die Gase H_2, O_2, N_2 und H_2O sind die Messungen von D in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt; $p \cdot D$ ist danach für jedes Gas, mit Ausnahme von H_2O, in dem benutzten Druckintervall eine Konstante. Bei H_2O nimmt $p \cdot D$ mit steigendem Druck von 2 mm Druck an zu, eine Erscheinung, die sich daraus erklärt, daß sich in Wasserdampf, in dem das Spannungsgefälle sehr groß ist, die Gasstrecke stark erhitzt, so daß die für D maßgebende Dichte geringer als die dem gemessenen mittleren Druck entsprechende Dichte ist. Das gleiche dürfte bei wesentlich höheren Drucken als den verwendeten auch bei den anderen Gasen eintreten.

Erstaunlich ist das Verhalten von Ar, von dem mir die Osram-Gesellschaft eine hinreichende Menge freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. In diesem Ar, das nach Angabe an Fremdgasen nur geringe Spuren von N enthielt, war bei einem Druck von 10,4 mm kurz nach dem Einbringen des Gases in das Gefäß $D = 10{,}85$ cm, also $p \cdot D = 113$. Alsbald setzte jedoch eine weitere Reinigung des Ar ein, vermutlich dadurch, daß mit ihm in das Gefäß gelangte Spuren von Wasserdampf

Tabelle 2.

p mm	D mm	$p \cdot D$	V Volt	p mm	D mm	$p \cdot D$	V Volt
1. O_2.				3. N_2.			
5,11	5,02	25,7	350	7,48	2,12	15,9	258
2,77	9,29	25,7	—	4,46	3,67	16,4	—
1,52	15,7	23,9	—	2,71	6,74	16,9	—
1,13	21,8	24,7	—	0,82	19,8	16,2	—
—	—	M.: 25,0	—	—	—	M.: 16,3	—
2. H_2.				4. H_2O.			
15,6	2,81	43,8	290	6,75	4,10	27,7	415
10,3	4,14	42,6	—	6,16	4,27	26,3	—
5,69	7,20	40,9	—	4,75	4,83	23,0	—
2,74	17,1	46,8	—	3,55	5,00	17,8	—
1,04	42,6	44,3	—	2,37	7,00	16,6	—
—	—	M.: 43,7	—	1,47	9,40	13,8	—
				1,04	14,6	15,2 M.: 13,9	—
				0,828	15,2	12,6	—
				0,560	25,2	14,1	—

durch das Phosphorpentoxyd absorbiert wurden. Infolge dieser Reinigung stieg D dauernd an und wurde erst bei 87,7 mm konstant. Damit ergibt sich der ganz außerordentlich große Wert von $p \cdot D = 915$. Gleichzeitig stieg der normale Kathodenfall von 161,4 auf 217,2 Volt an. Eine ähnliche Steigerung des Kathodenfalles bei Beseitigung der letzten Spuren von Wasserdampf ist für Luft bereits von Schaufelberger beobachtet worden.

Als während der Reinigung D bis auf 60 mm gestiegen war, wurde eine Spannungskurve ähnlich der in Fig. 1 wiedergegebenen Kurve aufgenommen. Sie ist in Fig. 2 dargestellt. Danach ist die Spannung zwischen den Elektroden zwischen 5 und 50 mm Abstand vollständig konstant. Die Elektronen legen also bei einem Druck von 10,4 mm diese Strecke von 45 mm ohne Energieaufnahme anscheinend lediglich mit Hilfe der ihnen aus dem Kathodenfall gelieferten Energie zurück.

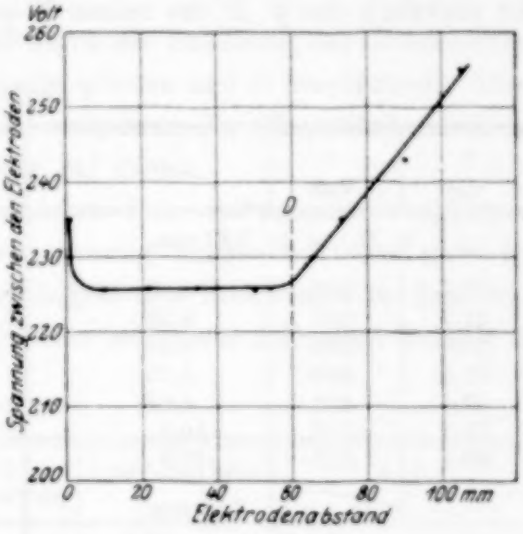


Fig. 2.

Leider konnte die Erscheinung bei anderen Drucken nicht untersucht werden. Für kleinere Drucke reichten die Abmessungen des Gefäßes nicht aus, für größere stand kein Ar mehr zur Verfügung. Ferner wurde eine Reihe Versuche angestellt, um festzustellen, wie sich $p \cdot D$ ändert, wenn von H_2 ($p \cdot D = 43{,}7$) zu N_2 ($p \cdot D = 16{,}3$) mit Hilfe einer Mischungsreihe übergegangen wird. Fig. 3 zeigt die Ergebnisse.

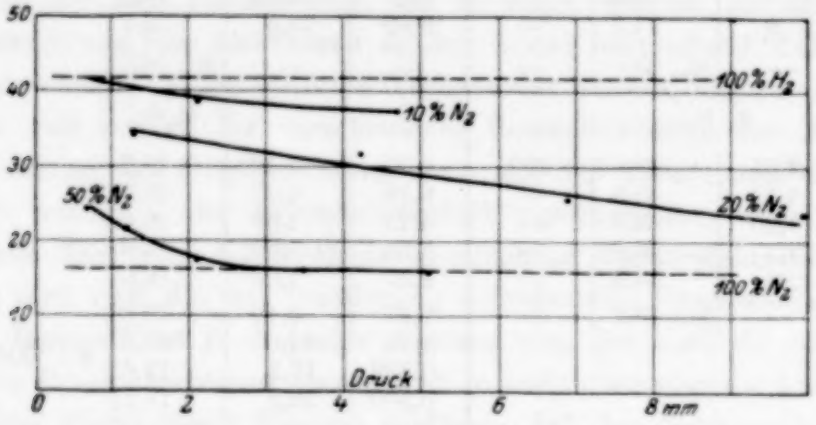


Fig. 3.

Danach ist $p \cdot D$ in den Gemischen vom Gasdruck abhängig. Ferner überwiegt der Einfluß von N. Schon in dem Gemisch mit 50 Proz. N ist praktisch das $p \cdot D$ des reinen N erreicht.

Tabelle 3.

D mm	V Volt	D/V	D mm	V Volt	D/V^2
1. H_2; $p = 1{,}81$ mm.			3. N_2; $p = 3{,}73$ mm.		
23,7	290	$8{,}18 \cdot 10^{-2}$	5,63	296	$6{,}42^{-5}$
27,7	337	8,23	9,27	392	6,05
31,9	394	8,11	13,8	457	6,59
35,4	430	8,25	18,5	560	5,89
42,4	492	8,63	27,5	691	5,76
71,2	707	10,1	31,4	737	5,80
88,4	818	10,8	—	—	M.: 6,09
2. O_2; $p = 2{,}30$ mm.		D/V^2	4. H_2O; $p = 1{,}30$ mm.		
12,2	372	$8{,}79 \cdot 10^{-5}$	11,4	427	$6{,}23 \cdot 10^{-5}$
15,3	395	9,87	14,1	496	5,72
17,7	427	9,71	21,7	597	6,09
21,0	452	10,3	31,2	681	6,74
29,3	551	9,65	40,8	800	6,26
33,8	595	9,55	—	—	M.: 6,41
—	—	M.: 9.64			

b) **Einfluß des Kathodenfalles.** Wird die normale Stromdichte überschritten, so steigt der Kathodenfall ungefähr proportional $\sqrt[4]{i}$. Infolgedessen werden die Primärelektronen durchdringender, D nimmt zu. Tabelle 3 enthält die Messungen darüber und zeigt, daß D dem Quadrat der Elektrodenspannung, also praktisch auch dem Quadrat des Kathodenfalles V_a proportional ist. Nur in H_2 wächst D langsamer. Für Kathodenstrahlen wesentlich größerer Geschwindigkeit ist bekannt[1]), daß ihre Reichweite der vierten Potenz der Geschwindigkeit oder dem Quadrat der Energie proportional ist. Nach Tabelle 3 gilt dieses bis herab zu Geschwindigkeiten, die 300 Volt entsprechen.

Wiederum zeigt Ar eine erstaunliche Abweichung. In Ar nimmt D ab, wenn V_a zunimmt. Bei 10,4 mm Druck ergibt sich:

Tabelle 4.

i mA	V_a Volt	D mm
3,8	214,2	87,7
5,3	220,2	84,9
10	225,6	74,8
30	235,8	57,9
50	240,0	45,9

Es liegt hier der Verdacht nahe, daß durch die Erhöhung der Stromdichte aus der Kathode Fremdgase frei gemacht werden und D herabsetzen. Das war jedoch nicht der Fall, denn bei Verringerung der Stromstärke stellten sich sogleich wieder die großen Werte für D ein.

Sollen die Reichweiten verschiedener Gase miteinander verglichen werden, so müssen sie auf gleiche Spannung umgerechnet und nicht in Zentimeter, sondern in freien Weglängen der Elektronen in dem betreffenden Gase angegeben werden. Das ist in der folgenden Tabelle 5

Tabelle 5.

Gas	$p \cdot D$ cm . mm	$p \cdot D$ ($V = 214$ Volt)	λ bei 1 mm Druck cm	$\frac{p \cdot D}{\lambda}$	
H_2O	1,39	3,69	$1{,}68 \times 10^{-2}$	19,9	mittlere freie Weglängen
O_2	2,50	0,935	$2{,}90 \times 10^{-2}$	32,2	
N_2	1,63	1,123	$2{,}71 \times 10^{-2}$	41,5	
H_2	4,37	3,23	$5{,}17 \times 10^{-2}$	62,3	
Ar	91,5	91,5	$2{,}93 \times 10^{-2}$	3125	

[1]) Z. B. Whiddington. Proc. Cambr. Phil. Soc. **16**, 321, 1911.

geschehen, indem als Normalspannung die des Ar (214 Volt) zugrunde gelegt wurde, um Umrechnungen beim Ar zu vermeiden. Als freie Weglängen λ sind die gaskinetischen genommen.

Auch in dieser Form geben die Werte noch keinen vollständig einwandfreien Vergleich. Denn als Reichweite war derjenige Abstand definiert, bei dem von den Primärelektronen gerade noch so viele über eine die Ionisierungsspannung übertreffende Energie verfügen, daß an der Anode ebensoviel Kationen erzeugt werden wie von ihr wegwandern. Diese Zahl ist aber nicht für die verschiedenen Gase gleich. Vielmehr wandern die Kationen um so langsamer, je schwerer sie sind, also sind um so weniger Stoßelektronen nötig, die so definierte Reichweite ist also um so größer, je höher das Molekulargewicht der Kationen ist, wobei aber keine lineare Beziehung, sondern die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung zugrunde zu legen ist.

Immerhin ergibt sich mit dieser Einschränkung, daß einige Primärelektronen bei 214 Volt in den mehratomigen Gasen H_2O, O_2, N_2, H_2 eine Strecke von 20 bis 60 gaskinetischen freien Weglängen, in Ar jedoch von 3000 Weglängen zurücklegen, ehe ihre Geschwindigkeit unter die Ionisierungsgeschwindigkeit sinkt. Es scheint also bei Ar auch oberhalb der Ionisierungsgeschwindigkeit einen Geschwindigkeitsbereich zu geben, in welchem die Elektronen verlustlos und unabgelenkt Strecken zurücklegen können, die sehr groß gegen eine mittlere gaskinetische freie Weglänge sind.

3. $d^+ + j^+$. Die Dicke d^+ der anodischen Glimmhaut ergab sich als unabhängig von der Stromstärke und dem Anodenmaterial. Ihre Abhängigkeit vom Gasdruck und der Gasart zeigt Tabelle 6. Die bemerkenswerteste Eigentümlichkeit von d^+ ist die Erscheinung, daß es bei größeren Gasdrucken vom Gasdruck nahezu unabhängig wird und mit abnehmendem Druck erst zu steigen beginnt, wenn die mittlere freie Weglänge der

Tabelle 6. d^+.

H_2		O_2		N_2		H_2O	
p mm	d^+ mm	p mm	d^+ mm	p mm	d^+ mm	p mm	d^+ mm
19,0	0,67	5,43	0,64	10,0	1,11	14,45	0,30
6,86	0,65	2,19	0,65	6,66	1,10	3,55	0,64
3,58	0,77	0,98	1,05	4,13	1,19	2,66	1,43
1,16	1,99	0,41	1,63	1,60	1,69	1,11	1,69
				0,98	2,81		

Elektronen so weit gestiegen ist, daß d^+ nur noch ein kleines Vielfaches davon bildet.

j^+, die Stromdichte in der positiven Lichtsäule, ist bei gegebenem Druck und variablem Strom nicht so genau konstant wie die Stromdichte des negativen Glimmlichtes. Die Ränder der anodischen Glimmhaut sind diffus. Auch scheint der Abstand der Elektroden nicht ohne Einfluß auf j^+ zu sein. Deshalb sind als Beispiel im folgenden nur zwei Wertereihen mitgeteilt.

Tabelle 7.

H_2			O_2		
p mm	j^+ mA/cm²	j_n mA/cm²	p mm	j^+ mA/cm²	j_n mA/cm²
6,66	4,1	4,1	5,43	8,2	15,1
3,22	1,4	0,8	2,80	4,0	4,5
1,60	0,73	0,2	0,85	2,0	0,5
1,30	0,40	0,15	0,41	0,9	0,15

Zum Vergleich ist die normale Stromdichte des negativen Glimmlichtes angegeben. Die Tabelle zeigt, daß bei kleineren Drucken j_n schneller abnimmt als j^+.

Bei Änderung des Elektrodenabstandes ergaben sich eigentümliche Erscheinungen. In einer früheren Untersuchung[1]) habe ich gezeigt, daß die Ausbreitung der Strömung von der Kathode nach der Anode hin durch zwei Erscheinungen beherrscht wird. Die erste ist die seitliche Diffusion der Ionen. Sie bewirkt, daß sich die Strömung von der Kathode aus zur Anode hin kegelförmig ausbreitet. Der Winkel an der Spitze des Strömungskegels ist dabei um so größer, je geringer die Stoßverluste der Elektronen im Gase sind. Diese Ausbreitung der Gase hat zur Folge, daß beispielsweise in H_2 der Anodenfleck, der bei geringem Elektrodenabstand mitten unter der Kathode eine Kreisfläche bildet, bei wachsendem Abstand beginnt, seesternartig Arme auf Kosten seines Rumpfes auszusenden, die unruhig hin- und herirren. Wächst der Abstand weiter, so bilden sich statt des in der Mitte gelegenen Anodenfleckes eine Anzahl kleinerer Flecke, die auf einem Kreis symmetrisch angeordnet sind. Der Durchmesser dieses Kreises ist so groß, daß mit der Kathode als Spitze ein Kegel von etwa einem 90° Spitzenwinkel gebildet wird.

Hieraus folgt: Die anodische Glimmhaut ist nicht imstande, bei konstanter Stromstärke und zunehmendem Elektrodenabstand, der diffusen

[1]) Der Normalgradient von Gasen und Gasgemischen bei der selbständigen Entladung, ZS. f. Phys. **22**, 70, 1924.

Ausbreitung der Ströme folgend, eine zunehmende Fläche der Anode zu bedecken. Sie ist an eine gewisse Stromdichte gebunden; sie kann jedoch der diffusen ausgebreiteten Strömung dadurch möglichst günstige Eintrittsverhältnisse an der Anode schaffen, daß sie sich in mehrere Flecke teilt.

Das zweite Phänomen ist ein Temperaturleitfähigkeitsvorgang und wirkt der diffusen Ausbreitung der Strömung entgegen. Ist der Verbrauch an elektrischer Energie in der durchströmten Gasstrecke so groß, daß sie sich wesentlich erwärmt, so entsteht in der Strömung eine Verringerung der Gasdichte, die in der Achse der Strömung am größten ist. Infolgedessen ist dort der Widerstand am geringsten. Der Strom zieht sich also nach der Achse zusammen, was wiederum zu einer Steigerung der Temperatur führt und diese gegenseitige Steigerung setzt sich so lange fort, bis die mit der Temperatur zunehmende Wärmeableitung ihr ein Ziel setzt.

Überwiegt diese Erscheinung, wie beispielsweise in Wasserdampf, so findet keine Verbreiterung der Entladung durch Diffusion statt, vielmehr geht sie in Form eines Schlauches konstanten Querschnittes von der Kathode zur Anode hinüber, und dieser Schlauch ist um so dünner, je höher das Spannungsgefälle in der Gasstrecke, also je höher cet. par. der Druck und je gringer das Wärmeleitvermögen des Gases ist. Deshalb hat man bei Drucken von 10 mm in H_2 noch eine diffuse Ausbreitung, während schon bei Wasserdampf von 1 mm Druck die Strömnng im wesentlichen schlauchförmig von der Kathode zur Anode geht.

4. Farbe des Anodenflecks. In H_2, O_2 und N_2 besaß der Anodenfleck die gleiche Farbe wie die positive Lichtsäule. In N_2 war er besonders hell. In H_2O nnd Ar dagegen war der Anodenfleck grün und zeigte im Spektroskop fast ausschließlich die gelbe, grüne und blaue Quecksilberlinie. Da die Dichtung des Rezipienten mit Quecksiber erfolgte, ließ sich das Eindringen von Spuren von Hg in den Entladungsraum nicht vermeiden. Da aber bei 20° C gearbeitet wurde, konnte der Partialdruck des Hg-Dampfes höchstens 0,0018 mm betragen, so daß bei 10 mm gesamtem Gasdruck auf 5500 Ar- oder H_2O-Moleküle höchstens 1 Hg-Molekül kam. Es werden also Hg-Atome außerordentlich viel leichter angeregt als die Moleküle von Ar oder Wasserdampf.

5. Der Abstand δ, in dem sich zwei einander gegenüberliegende Kathoden gleicher Art zu beeinflussen beginnen[1]). Die Ermittlung dieses Abstandes erfolgte mit Hilfe der Anordnung der

[1]) ZS. f. Phys. **19**, 313, 1923.

Fig. 4. Die beiden parallel geschalteten Kathoden A und B waren kurze Eisenzylinder von 3 cm Durchmesser und 3 cm Länge, die bis auf die Stirnfläche vollständig mit Glimmer isoliert waren. A war in der Höhe verstellbar. Die Anode war ein zylindrisches Drahtnetz, das die beiden Kathoden konzentrisch umgab. Es wurde bei größerem Abstand der Kathoden eine solche Stromstärke eingestellt, daß eine bestimmte Spannung V_a zwischen der Anode und den Kathoden bestand und nun unter Konstanthalten von V_a die Kathode A der Kathode B genähert und die zu jedem Abstande gehörige Stromstärke abgelesen. Sie ist bei größeren Abständen konstant. Sobald jedoch der Fallraum jeder der

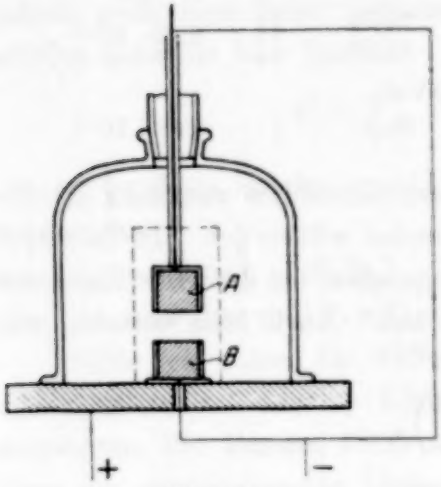


Fig. 4.

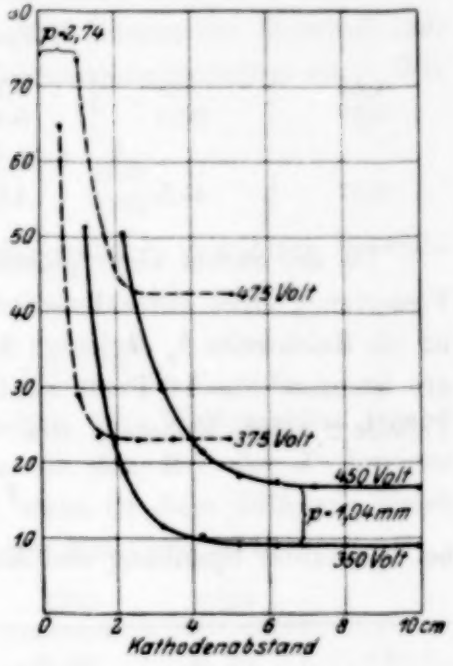


Fig. 5.

beiden Kathoden in den Bereich gerät, in dem die Primärelektronen der gegenüberliegenden Kathode noch eine merkliche Geschwindigkeit besitzen, so daß sie in den Fallraum eindringen können, schwächen sie die Raumladung und der Strom steigt. Fig. 5 gibt für H_2 bei verschiedenen Drucken an, in welchem Maße der Strom mit abnehmendem Kathodenabstand δ zunimmt. In N_2 ergeben sich analoge Kurven.

Soll hieraus eine Reichweite der Primärelektronen abgeleitet werden, so ist von den gemessenen Abständen δ ein Teil der Fallraumdicke abzuziehen. In Tabelle 8 ist der Einfachheit halber die Hälfte der Fallraumdicke in Abzug gebracht.

Tabelle 8.

p mm	δ_0 mm	d_a mm	$\left(\delta_0 - \frac{d_a}{2}\right) \cdot p$	$\frac{\left(\delta_0 - \frac{d_a}{2}\right) p}{V}$ Mittel
		1. H_2; $V = 353$ Volt.		
1,04	43	8,2	40,5	$1{,}070 \cdot 10^{-1}$
2,74	13,5	3,1	32,6	
6,18	7,2	1,37	40,3	
		2. H_2; $V = 453$ Volt.		
1,04	49	7,5	47,0	$1{,}078 \cdot 10^{-1}$
2,74	18,5	2,85	46,9	
6,18	9,2	1,26	52,9	
		3. N_2; $V = 460$ Volt.		$\frac{\left(\delta_0 - \frac{d_a}{2}\right) p}{V^2}$
1,67	9,5	2,18	14,04	$6{,}08 \cdot 10^{-5}$
0,67	20,0	5,40	11,60	
		4. N_2; $V = 660$ Volt.		
0,67	41,5	4,62	26,3	$6{,}05 \cdot 10^{-5}$

Da der Strom nicht plötzlich, sondern allmählich zunimmt, ist die Festsetzung eines charakteristischen Abstandes willkürlich. In Tabelle 8 ist als Reichweite δ_0 derjenige Abstand angesehen, bei dem eine Zunahme des Stromes um 10 Proz. stattgefunden hat. Auch hier besteht, wie Tabelle 8 zeigt, Konstanz von

$$p \cdot \left(\delta_0 - \frac{d_a}{2}\right)$$

bei konstanter Spannung und Konstanz von

$$p \cdot \frac{\left(\delta_0 - \frac{d_a}{2}\right)}{V}$$

bei H_2 sowie von

$$p \cdot \frac{\left(\delta_0 - \frac{d_a}{2}\right)}{V^2}$$

bei N_2.

Die so definierten Reichweiten sind geringer als die nach der Methode des Verschwindens des Anodenflecks ermittelten. Offenbar ist eine beträchtlich größere Menge schneller Elektronen erforderlich, die Stromdichte der Glimmmentladung um 10 Proz. zu steigern, als um die anodische Glimmhaut zum Verschwinden zu bringen.

Über den Bau der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden.

Von **P. Lindau** in Bonn.

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.

(Dritte Mitteilung.)

(Eingegangen am 8. November 1924.)

Es werden neue Kombinationsbeziehungen aufgestellt für solche Banden, die im Kantenschema die Ecken eines Rechtecks bilden und an den Banden 3805, 3536, 4059, 3755 geprüft.

Eine frühere Mitteilung [1]) brachte Kombinationsbeziehungen von solchen Banden, die entweder ein und derselben Längsserie oder derselben Querserie angehörten [2]). Das bisher untersuchte Material läßt jedoch noch eine Reihe weiterer Kombinationsmöglichkeiten zu. Wir wählen dazu die vier Banden

	$n=2$	3
$n'=0$	3805	4059
1	3536	3755

aus. Für diese Banden ergibt sich in der früher [1]) gewählten Bezeichnungsweise:

$$\nu_1 - \nu_2 = F_1(n_1') - F_1(n_2'),$$
$$+ F_2[(m \pm 1)^{\alpha} . n_1'^{\beta}] - F_2[(m \pm 1)^{\alpha} . n_2'^{\beta}] = \nu_3 - \nu_4.$$

Bilde ich daher die Differenz zwischen den Wellenzahlen irgend zweier gleichbezeichneter Linien, mögen sie den R- oder P-Zweigen angehören, der Banden 3805 und 3536, dann ist diese Differenz gleich jener der entsprechenden Linien der Banden 4059 und 3755.

	3536	3805		3755	4059	
m	$R_1(m)$	$R_1(m)$	ΔF_1	$R_1(m)$	$R_1(m)$	ΔF_1
28	28553,2	26577,6	1975,6	26920,8	—	—
	53,0*	77,4*	75,6	20,6*	24945,1*	1975,5
27	538,6*	561,7*	76,9	905,2*	928,1*	77,1
	38,2	61,5	76,7	04,9	—	—
26	524,2	546,0	78,2	889,7	—	—
	23,9*	45,8*	78,1	89,5*	911,4*	78,1

* bedeutet die intensivere der beiden Dublettkomponenten.

[1]) P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 343—370, 1924. R. Mecke und P. Lindau, Phys. ZS. **25**, 277—278, 1924.

[2]) Inzwischen ist eine Arbeit über den gleichen Gegenstand erschienen. E. Hulthén und G. Johansson, ZS. f. Phys. **26**, 308—322, 1924. Es hat mich gefreut, in den Teilen, wo die beiden Arbeiten Gemeinsames bringen, die Übereinstimmung feststellen zu können.

	3536	3805		3755	4059	
m	R_1 (m)	R_1 (m)	ΔF_1	R_1 (m)	R_1 (m)	ΔF_1
25	28510,3*	26531,0*	1979,3	26874,9*	24895,6*	1979,3
	10,0	30,8	79,2	74,6	—	—
24	496,9	516,3	80,6	860,4	—	—
	96,5*	16,1*	80,4	60,1*	879,9*	80,2
23	483,9*	502,3*	81,5	846,6*	864,6*	82,0
	83,6	02,0	81,6	46,4	—	—
22	471,2	488,5	82,7	833,1	850,3	82,8
	70,8*	88,3*	82,5	32,7*	50,0*	82,7
21	458,6*	475,2*	83,4	819,6*	836,1*	83,5
	—	75,0	81,1	—	36,0	81,1
20	447,0	462,2	84,8	807,2	822,5	84,7
	46,7*	62,0*	84,7	07,1*	22,3*	84,8
19	435,7			795,3		
	35,4*	449,8*	85,6	94,9*	809,5*	85,4
	34,9	49,6	85,3	94,5	09,2	85,3
18	424,2	437,9	86,3	783,2	796,8	86,4
	23,9*	37,6*	86,3	83,0*	96,5*	86,5
17	413,6*	426,6*	87,0	771,9*	784,7*	87,2
	13,4	26,3	87,1	71,7	84,4	87,3
16	403,4	—	—	761,0	—	—
	03,0*	415,3*	87,7	60,8*	772,8*	88,0
15	393,7*	404,7*	89,0	750,7*	762,0*	88,7
	93,4	04,5	88,9	50,5	61,7	88,8
14	384,2	394,6	89,6	740,7	751,2	89,5
	83,9*	94,3*	89,6	40,4*	50,9*	89,5
13	375,2*	385,0*	90,2	731,2*	741,2*	90,0
	74,8	84,7	90,1	30,9	40,9	90,0
12	366,6	375,8	90,8	722,3	731,4	—
	66,3*	75,5*	90,8	bis	31,1*	—
				21,7		
11	358,5*	367,1*	91,4	713,6*	722,4*	91,2
	58,3	—	—	13,4	22,1	91,3
10	350,7	358,8	91,9	705,5	713,6	91,9
	50,4*	58,5*	91,9	05,2*	13,3*	91,9
9	343,3*	351,0*	92,3	697,8*	—	—
	43,1	50,7	92,4	97,4	—	—
8	336,5	343,5	93,0	690,4	697,8	92,6
	36,2*	43,3*	92,9	90,2*	97,5*	92,7
7	330,0*	336,8*	93,2	683,7*	690,6*	93,1
	29,6	36,5	93,1	83,4	90,3	93,1
6	323,8	330,3	93,5	677,4	683,7	—
	23,5*	29,9*	93,6	bis	83,5*	—
				676,8		
5	318,1*	324,2*	93,9	671,6	677,5*	—
	17,8	24,0	93,8	bis	—	—
				71,0		
4	312,7	318,6	94,1	665,9	671,7	94,2
	12,5*	18,4*	94,1	65,5*	71,5*	94,0
3	307,8*	313,4*	94,4	660,6*	666,4*	94,2
	07,5	13,0	94,5	60,3	—	—

	3536	3805		3755	4059	
m	R_2 (m)	R_2 (m)	ΔF_2	R_2 (m)	R_2 (m)	ΔF_2
28	28550,7	26575,2	1975,5	26918,3	24942,9	1975,4
27	536,0	559,2	76,8	902,6	925,7	76,9
26	521,6	543,6	78,0	887,1	909,1	78,0
25	507,7	528,5	79,2	872,1	893,0	79,1
24	494,0	513,7	80,3	857,6	877,2	80,4
23	480,9	499,3	81,6	843,5	862,0	81,5
22	468,0	485,5	82,5	829,8	847,3	82,5
21	456,1	—	—	817,1	—	—
	455,5	472,0	83,5	816,6	833,1	83,5
20	443,5	459,0	84,5	803,8	819,3	84,5
19	431,9	446,5	85,4	791,3	806,0	85,3
18	420,5	434,4	86,1	779,4	793,1	86,3
17	409,7	422,8	86,9	767,9	780,8	87,1
16	399,8	411,6	88,2	757,4	769,0	88,4
	98,3			56,1		
15	389,1	400,5	88,6	746,2	757,7	88,5
14	379,4	390,2	89,2	735,9	746,8	89,1
13	370,3	380,4	89,9	726,2	736,4	89,8
12	361,5	371,0	90,5	716,8	726,4	90,4
11	353,0	362,0	91,0	708,0	717,1	90,9
				700,4		
10	345,0	353,3	91,7	bis	708,1	—
				699,5		
9	337,4	345,3	92,1	691,6	699,7	91,9
8	330,0	337,7	92,3	684,0	691,6	92,4
				677,3		
7	323,2	330,5	92,7	bis	684,2	—
				676,8		
6	316,9	323,7	93,2	670,2	677,0	93,2
5	310,9	317,5	93,4	664,2	670,6	93,6
4	305,4	311,6	93,8	658,4	664,7	93,7
3	300,2	306,4	93,8	653,2	659,2	94,0

	3536	3805		3755	4059	
m	R_3 (m)	R_3 (m)	ΔF_3	R_3 (m)	R_3 (m)	ΔF_3
28	28548,3	26572,8	1975,5	26915,7	24940,3	1975,4
27	533,6	556,7	76,9	899,7	923,1	76,6
26	519,0	541,1	77,9	884,3	906,4	77,9
25	504,9	525,8	79,1	869,3	890,2	79,1
24	491,2	511,0	80,2	854,7	874,4	80,3
23	477,9	496,5	81,4	840,5	859,1	81,4
22	465,0	482,7	82,3	826,8	844,4	82,4
21	452,5	469,0	83,5	813,4	829,9	83,5
20	440,3	456,0	84,3	800,5	816,1	84,4
19	428,6	443,3	85,3	787,9	802,8	85,1
18	417,1	431,3	85,8	775,9	789,8	86,1
17	406,2	419,5	86,7	764,3	777,3	87,0
16	395,6	408,1	87,5	753,1	765,5	87,6
15	385,5	397,0	88,5	742,3	753,9	88,4
14	375,8	386,5	89,3	732,1	742,7	89,4
				722,3		
13	366,3	376,5	89,8	bis	732,4	—
				21,7		

	3536	3805		3755	4059	
m	R_3 (m)	R_3 (m)	ΔF_3	R_3 (m)	R_3 (m)	ΔF_3
12	28357,3	26366,9	1990,4	26712,5	24722,4	1990,1
11	348,6	357,7	90,9	703,5	712,7	90,8
10	340,3	349,0	91,3	694,9	703,6	91,3
9	332,4	340,7	91,7	686,6	694,8	91,8
8	324,8	332,7	92,1	678,8	686,6	92,2
7	317,8	325,3	92,5	671,6 bis 71,0	678,7	—
6	311,1	318,4	92,7	664,4	671,5	92,9
5	304,9	311,6	93,3	657,9	664,7	93,2
4	299,0	305,5	93,5	651,6	658,4	93,2
3	293,6	300,1	93,5			
2	288,6	294,8	93,8			

Die folgenden Tabellen enthalten die entsprechenden Beziehungen der *P*-Zweige.

	3536	3805		3755	4059	
m	P_1 (m)	P_1 (m)	ΔF_1	P_1 (m)	P_1 (m)	ΔF_1
30	28375,2*	26400,5*	1974,7	26745,9*	24771,5*	1974,4
	—	—	—	—	—	—
29	366,3	—	—	—	—	—
	66,1*	390,4*	75,7	735,8*	760,1*	75,7
28	357,6*	380,7*	76,9	726,2*	749,3*	76,9
	—	—	—	—	—	—
27	349,5	—	—	—	—	—
	49,2*	371,2*	78,0	717,1*	738,8*	78,3
26	341,8*	362,5*	79,3	708,4*	729,2*	79,2
	41,5	—	—	—	—	—
25	334,7	—	—	700,5 bis 699,5	—	—
	34,2*	353,9*	80,3		719,6*	—
24	327,7*	346,1*	81,6	692,4*	710,5*	81,9
	27,5	—	—	—	—	—
23	321,3	—	—	685,1	—	—
	21,0*	338,4*	82,6	84,7*	702,2*	82,5
22	315,0*	331,5*	83,5	677,8*	694,4*	83,4
	—	—	—	—	—	—
21	—	—	—	671,6 bis 671,0	—	—
	309,4*	324,8*	84,6		686,9*	—
20	304,6	318,8*	85,4	666,0 bis 65,3	680,0*	—
	04,2*	—	—		—	—
	03,8			665,0		
19	299,6	—	—	—	—	—
	99,3*	313,0*	86,3	659,6*	673,4*	86,2
18	295,0*	307,9*	87,1	654,7*	667,6*	87,1
	94,9	—	—	—	—	—

	3536	3805		3755	4059	
m	$P_2(m)$	$P_2(m)$	ΔF_2	$P_2(m)$	$P_2(m)$	ΔF_2
30	28373,1	26398,9	1974,2	26744,0	24769,7	1974,3
29	364,0	388,6	75,4	734,0	758,4	75,6
28	355,7	378,8	76,9	724,3	747,5	76,8
27	347,5	369,4	78,1	715,0	737,1	77,9
26	339,8	360,5	79,3	706,3	727,1	79,2
25	332,3	352,1	80,2	697,8	717,6	80,2
24	325,4	344,1	81,3	690,2	708,7	81,5
23	319,0	336,5	82,5	682,7	700,2	82,5
22	313,4	—	—	676,1	—	—
	312,7	329,4	83,3	675,6	692,2	83,4
21	307,0	322,7	84,3	669,0	684,7	84,3
20	301,9	316,5	85,4	662,8	677,5	85,3
19	296,9	310,8	86,1	657,3	670,9	86,4
18	292,5	305,5	87,0	652,0	665,0	87,0

	3536	3805		3755	4059	
m	$P_3(m)$	$P_3(m)$	ΔF_3	$P_3(m)$	$P_3(m)$	ΔF_3
30	28371,0	26397,3	1973,7	26741,7	24767,7	1974,0
29	362,0	386,9	75,1	731,7	756,3	75,4
28	353,5	376,8	76,7	722,3 bis 721,7	745,3	—
27	345,2	367,4	77,8	712,8	734,9	77,9
26	337,4	358,4	79,0	704,0	724,9	79,1
25	330,0	349,9	80,1	695,6	715,4	80,2
24	323,2	341,9	81,3	687,7	706,4	81,3
23	316,6	334,2	82,4	680,2	697,8	82,4
22	310,4	327,0	83,4	673,1	689,8	83,3
21	304,6	320,4	84,2	666,5	682,2	84,3
20	299,3	314,2	85,1	660,3	675,1	85,2
19	294,3	308,4	85,9	654,7	668,6	86,1
18	289,8	303,0	86,8			

Die hier aufgeführten Beziehungen besitzen in einer einzelnen Bande kein Analogon. Doch lassen die früher aufgestellten Kombinationsbeziehungen eine natürliche Verallgemeinerung zu. Wir kombinierten dort zunächst in ein und derselben Bande die Linien der R-Zweige mit den Linien der P-Zweige, die mit jenen den Endzustand der Rotation gemeinsam hatten und fanden innerhalb der Meßgenauigkeit bei den Banden einer Längsserie Gleichheit dieser Differenzen. Es liegt nun nahe, die Linien der R- und P-Zweige aus verschiedenen Längsserien zu wählen, so daß ich z. B. die R-Zweige bzw. P-Zweige von 3536 mit den P- bzw. R-Zweigen von 3805 verbinde. Ich bilde dieselben

Differenzen für die Banden 3755 und 4059. Es ist nun zu prüfen, ob sich auch hier wieder Gleichheit der Differenzen ergibt. Man könnte die Beziehung darstellen durch folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \nu_1 - \nu_2 = {} & F_1(n_1') && - F_1(n_2') \\ & + F_2(m \pm 1) && - F_2(m \mp 1) \\ & + F_3[(m \pm 1)^\alpha \cdot n_1'^\beta] && - F_3[(m \mp 1)^\alpha \cdot n_2'^\beta] = \nu_3 - \nu_4. \end{aligned}$$

	3536	3805		3755	4059	
m	$R_1(m)$	$P_1(m-1)$	ΔF_1	$R_1(m)$	$P_1(m-1)$	ΔF_1
28	28553,2	—	—	26920,8	—	—
	53,0*	26371,2*	2181,8	20,6*	24738,8*	2181,8
27	538,6*	362,5*	76,1	905,2*	729,2*	76,0
	38,2	—	—	04,9	—	—
26	524,2	—	—	889,7	—	—
	23,9*	353,9*	70,0	89,5*	719,6*	69,9
25	510,3*	346,1*	64,2	874,9*	710,5*	64,4
	10,0	—	—	74,6	—	—
24	496,9	—	—	860,4	—	—
	96,5*	338,4*	58,1	60,1*	702,2*	57,9
23	483,8*	331,5*	52,3	846,6*	694,4*	52,2
	83,6	—	—	46,4	—	—
22	471,2	—	—	833,1	—	—
	70,8*	324,8*	46,0	32,7*	686,9*	45,8
21	458,6*	318,8*	39,8	819,6*	680,0*	39,6
	—	—	—	—	—	—
20	447,0	—	—	807,2	—	—
	46,7*	313,0*	33,7	07,1*	673,4*	33,7
19	435,7			795,3		
	35,4*	307,9*	27,5	94,9*	667,6*	27,3
	34,9	—	—	94,5	—	—
18	424,2	—	—	783,2	—	—
	23,9*	303,0*	20,9	83,0*	661,9*	21,1
17	413.6*	298,7*	14,9	771,9*	657,1*	14,8
	13,4	—	—	71,7	—	—
16	403,4	—	—	761,0	—	—
	03,0*	294,8*	08,2	60,8*	652,4*	08,4
15				750,7*	648,6*	02,1
				50,5	—	—
14				740,7	—	—
				40,4*	644,8*	2095,6
13				731,2*	641,9*	89,3
				30,9	—	—

	3536	3805		3755	4059	
m	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2	$R_2(m)$	$P_2(m-1)$	ΔF_2
28	28550,7	26369,4	2181,3	26918,3	24737,1	2181,2
27	536,0	360,5	75,5	902,6	727,1	75,5
26	521,6	352,1	69,5	887,1	717,6	69,5
25	507,7	344,1	63,6	872,1	708,7	63,4
24	494,0	336,5	57,5	857,6	700,2	57,4
23	480,9	329,4	51,5	843,5	692,2	51,3
22	468,0	322,7	45,3	829,8	684,7	45,1
21	456,1	—	—	817,1	—	—
	455,5	316,5	39,0	816,6	677,5	39,1
20	443,5	310,8	32,7	803,8	670,9	32,9
19	431,9	305,5	26,4	791,3	665,0	26,3
18	420,5	300,6	19,9	779,4	659,2	20,2
17	409,7	296,1	13,6	767,9	654,3	13,6
16	399,8	292,1	07,7	757,4	649,8	07,6
	98,3			56,1		
15				746,2	645,6	00,6
14				735,9	641,9	2094,0

	3536	3805		3755	4059	
m	$R_3(m)$	$P_3(m-1)$	ΔF_3	$R_3(m)$	$P_3(m-1)$	ΔF_3
28	28548,3	26367,4	2180,9	26915,7	24734,9	2180,8
27	533,6	358,4	75,2	899,7	724,9	74,8
26	519,0	349,9	69,1	884,3	715,4	68,9
25	504,9	341,9	63,0	869,3	706,4	62,9
24	491,2	334,2	57,0	854,7	697,8	56,9
23	477,9	327,0	50,9	840,5	689,8	50,7
22	465,0	320,4	44,6	826,8	682,2	44,6
21	452,5	314,2	38,3	813,4	675,1	38,3
20	440,3	308,4	31,9	800,5	668,6	31,9
19	428,6	303,0	25,6	787,9	662,4	25,5
18				775,9	656,9	19,0
17				764,3	651,6	12,7
16				753,1	647,0	06,1
15				742,3	642,8	2099,5
14				732,1	639,2	92,9

	3536	3805		3755	4059	
m	$P_1(m-1)$	$R_1(m)$	ΔF_1	$P_1(m-1)$	$R_1(m)$	ΔF_1
30	28366,3	—	—	—	—	—
	66,1*	26610,6*	1755,5	26735,8*	24980,6*	1755,2
29	357,6*	594,0*	63,6	726,2*	962,7*	63,5
	—	—	—	—	—	—
28	349,5	577,6	71,9	—	—	—
	49,2*	77,4*	71,8	717,1*	945,1*	72,0
27	341,8*	561,7*	80,1	708,4*	928,1*	80,3
	41,5	61,5	80,0	—	—	—

	3536	3805		3755	4059	
m	$P_1(m-1)$	$R_1(m)$	ΔF_1	$P_1(m-1)$	$R_1(m)$	ΔF_1
26	28334,7	26546,0	1788,7	26700,5	—	—
	34,2*	45,8*	88,4	bis 699,5	24911,4*	—
25	327,7*	531,0*	96,7	692,4*	895,6*	1796,8
	27,5	30,8	96,7	—	—	—
24	321,3	516,3	1805,0	685,1	—	—
	21,0*	16,1*	04,9	84,7*	879,9*	1804,8
23	315,0*	502,3*	12,7	677,8*	864,6*	13,2
	—	02,0	11,4	—	—	—
22	—	488,5	—	671,6	850,3	—
	309,4*	88,3*	21,1	bis 671,0	50,0*	—
21	304,6			666,0		
	04,2*	475,2*	29,0	bis 65,3	836,1*	—
	03,8	75,0	28,8	665,0	36,0	29,0
20	299,6	462,2	37,4	—	822,5	—
	99,3*	62,0*	37,3	659,6*	22,3*	37,3
19	295,0*	449,8*	45,2	654,7*	809,5*	45,2
	94,9	49,6	45,3	—	09,2	—
18	—	437,9	—			
	291,0*	37,6*	53,4			
17	287,5*	426,6*	60,9			
	—	26,3	—			
16	284,3	—	—			
	84,1*	415,3*	68,8			
15	281,7*	404,7*	77,0			
	81,3	04,5	76,8			
14	279,1	394,6	84,5			
	78,9*	94,3*	84,6			
13	277,3*	385,0*	92,3			
	77,0	84,7	92,3			

	3536	3805		3755	4059	
m	$P_2(m-1)$	$R_2(m)$	ΔF_2	$P_2(m-1)$	$R_2(m)$	ΔF_2
30	28364,0	26608,8	1755,2	26734,0	24978,5	1755,5
29	355,7	591,9	63,8	724,3	960,3	64,0
28	347,5	575,2	72,3	715,0	942,9	72,1
27	339,8	559,2	80,6	706,3	925,7	80,6
26	332 3	543,6	88,7	697,8	909,1	88,7
25	325,4	528,5	96,9	690,2	893,0	97,2
24	319,0	513,7	1805,3	682,7	877,2	1805,5
23	313,4	—	—	676,1	—	—
	312,7	499,3	13,4	675,6	862,0	13,6
22	307,0	485,5	21,5	669,0	847,3	21,7
21	301,9	472,0	29,9	662,8	833,1	29,7
20	296,9	459,0	37,9	657,3	819,3	38,0
19	292,5	446,5	46,0	652,0	806,0	46,0
18	288,6	434,4	54,2			
	87,5					
17	284,6	422,8	61,8			

	3536	3805		3755	4059	
m	$P_3(m-1)$	$R_3(m)$	ΔF_3	$P_3(m-1)$	$R_3(m)$	ΔF_3
30	28362,0	26606,4	1755,6	26731,7	24976,2	1755,5
				722,3		
29	353,5	589,4	64,1	bis	957,9	—
				21,7		
28	345,2	572,8	72,4	712,8	940,3	72,5
27	337,4	556,7	80,7	704,0	923,1	80,9
26	330,0	541,1	88,9	695,6	906,4	89,2
25	323,2	525,8	97,4	687,7	890,2	97,5
24	316,6	511,1	1805,6	680,2	874,4	1805,8
23	310,4	496,5	13,9	673,1	859,1	14,0
22	304,6	482,7	21,9	666,5	844,4	22,1
21	299,3	469,0	30,3	660,3	829,9	30,4
20	294,3	456,0	38,3	654,7	816,1	38,6
19	289,8	443,3	46,5			
18	285,7	431,3	54,4			
17	282,0	419,5	62,5			

Wie sich im voraufgehenden die Kombinationsbeziehungen für den gleichen Endzustand der Rotation verallgemeinern ließen, so lassen sich auch die Beziehungen für den gleichen Anfangszustand verallgemeinern, indem ich aus der Bande 3536 eine Linie eines R- bzw. P-Zweiges mit der Linie des entsprechenden P- bzw. R-Zweiges aus 3755 kombiniere, die mit jener den Anfangszustand gemeinsam hat. Wie steht es nun mit der Übereinstimmung mit den analogen Differenzen aus 3805 und 4059? Die Beziehung ließe sich darstellen durch die Gleichung

$$\begin{aligned} \nu_1 - \nu_3 = {} & f_1(n_2) && - f_1(n_1) \\ & + f_2(m \pm 1) && - f_2(m \pm 1) \\ & + f_3[(m \pm 1)^\alpha \cdot n_2^\beta] && - f_3[(m \pm 1)^\alpha \cdot n_1^\beta]. \end{aligned}$$

	3536	3755		3805	4059	
m	$R_1(m)$	$P_1(m+1)$	ΔF_1	$R_1(m)$	$P_1(m+1)$	ΔF_1
28	28553,2	—	—	26577,6	—	—
	53,0*	26735,8*	1817,2	77,4*	24760,1*	1817,3
27	538,6*	726,2*	12,4	561,7*	749,3*	12,4
	38,2	—	—	61,5	—	—
26	524,2	—	—	546,0	—	—
	23,9*	717,1*	06,8	45,8*	738,8*	07,0
25	510,3*	708,4*	01,9	531,0*	729,2*	01,8
	10,0	—	—	30,8	—	—
24	496,9	700,5 bis 699,5	—	516,3	—	—
	96,5*		—	16,1*	719,6*	1796,5
23	483,9*	692,4*	1791,5	502,3*	710,5*	91,8
	83,6	—	—	02,0	—	—

	3536	3755		3805	4059	
m	$R_1(m)$	$P_1(m+1)$	ΔF_1	$R_1(m)$	$P_1(m+1)$	ΔF_1
22	28471,2	26685,1	1786,1	26488,5	—	—
	70,8*	84,7*	86,1	88,3*	24702,2*	1786,1
21	458,6*	677,8*	80,8	475,2*	694,4*	80,8
	—	—	—	75,0	—	—
20	447,0	671,6 bis	—	462,2	—	—
	46,7*	671,0	—	62,0*	686,9*	75,1
19	435,7	666,0 bis				
	35,4*	665,3	—	449,8*	680,0*	69,8
	34,9	665,0	69,9	49,6	—	—
18	424,2	—	—	437,9	—	—
	23,9*	659,6*	64,3	37,6*	673,4*	64,2
17	413,6*	654,6*	59,0*	426,6*	667,6*	59,0
	13,4	—	—	26,3	—	—
16				—	—	—
				415,3*	661,9*	53,4
15				404,7*	657,1*	47,6
				04,5	—	—
14				394,6	—	—
				94,3*	652,4*	41,9
13				385,0*	648,6*	36,4
				84,7	—	—
12				375,8	—	—
				75,5*	644,8*	30,7
11				367,1*	641,9*	25,2
				—	—	—
10				358,8	—	—
				58,5*	639,2*	19,3

	3536	3755		3805	4059	
m	$R_2(m)$	$P_2(m+1)$	ΔF_2	$R_2(m)$	$P_2(m+1)$	ΔF_2
28	28550,7	26734,0	1816,7	26575,2	24758,4	1816,8
27	536,0	724,3	11,7	559,2	747,5	11,7
26	521,6	715,0	06,6	543,6	737,1	06,5
25	507,7	706,3	01,4	528,5	727,1	01,4
24	494,0	697,8	1796,2	513,7	717,6	1796,1
23	480,9	690,2	90,7	499,3	708,7	90,6
22	468,0	682,7	85,3	485,5	700,2	85,3
21	456,1	676,1	80,0			
	455,5	675,6	79,9	472,0	692,2	79,8
20	443,5	669,0	74,5	459,0	684,7	74,3
19	431,9	662,8	69,1	446,5	677,5	69,0
18	420,5	657,3	63,2	434,4	670,9	63,5
17	409,7	652,0	57,7	422,8	665,0	57,8
16				411,6	659,2	52,4
15				400,5	654,3	46,2
14				390,2	649,8	40,4
13				380,4	645,6	34,8
12				371,0	641,9	29,1
11				362,0	638,7	23,3

	3536	3755		3805	4059	
m	$R_3(m)$	$P_3(m+1)$	ΔF_3	$R_3(m)$	$P_3(m+1)$	ΔF_3
28	28548,3	26731,7	1816,6	26572,8	24756,3	1816,5
		722,3				
27	533,4	bis	—	556,7	745,3	11,4
		21,7				
26	519,0	712,8	06,2	541,1	734,9	06,2
25	504,9	704,0	00,9	525,8	724,9	00,9
24	491,2	695,6	1795,6	511,0	715,4	1795,6
23	477,9	687,7	90,2	496,5	706,4	90,1
22	465,0	680,2	84,8	482,7	697,8	84,9
21	452,5	673,1	79,4	469,0	689,8	79,2
20	440,3	666,5	73,8	456,0	682,2	73,8
19	428,6	660,3	68,3	443,3	675,1	68,2
18	417,1	654.7	62,4	431,3	668,6	62,7
17				419,5	662,4	57,1
16				408,1	656,9	51,2
15				397,0	651,6	45,4
14				386,5	647,0	39,5
13				376,5	642,8	33,7
12				366,9	639,2	27,7

	3536	3755		3805	4059	
m	$P_1(m+1)$	$R_1(m)$	ΔF_1	$P_1(m+1)$	$R_1(m)$	ΔF_1
29	28375,2*	26937,0*	1438,2	26400,5*	24962,7*	1437,8
	—	36,8	—	—	—	—
28	366,3	920,8	45,5	—	—	—
	66,1*	20,6*	45,5	390,4*	945,1*	45,3
27	357,6*	905,2*	52,4	380,7*	928,1*	52,6
	—	04,9	—	—	—	—
26	349,5	889,7	59,8	—	—	—
	49,2*	89,5*	59,7	371,2*	911,4*	59,8
25	341,8*	874,9*	66,9	362,5*	895,6*	66,9
	41,5	74,6	66,9	—	—	—
24	334,7	860,4	74,3	—	—	—
	34,2*	60,1*	74,1	353,9*	879,9*	74,0
23	327,7*	846,6*	81,1	346,1*	864,6*	81,5
	27,5	46,4	81,1	—	—	—
22	321,3	833,1	88,2	—	850,3	—
	21,0*	32,7*	88,3	338,4*	50,0*	88,4
21	315,0*	819,6*	95,4	331,5*	836,1*	95,4
	—	—	—	—	36,0	—
20	—	807,2	—	—	822,5	—
	309,4*	07,1*	1502,3	324,8*	22,3*	1502,5
19	304,6	795,3	09,3			
	04,2*	94,9*	09,3	318,8*	809,5*	09,3
	03,8	94,5	09,3	—	09,2	—
18	299,6	783,2	16,4	—	796,8	—
	99,3*	83,0*	16,3	313,0*	96,5*	16,5
17	295,0*	771,9*	23,1	307,9*	784,7*	23,2
	94,9	71,7	23,2	—	84,4	—

	3636	3755		3805	4059	
m	$P_1(m+1)$	$R_1(m)$	ΔF_1	$P_1(m+1)$	$R_1(m)$	ΔF_1
16	—	26761,0	—	—	—	—
	28291,0*	60,8*	1530,2	26303,0*	24772,0*	1531,0
15	287,5*	750,7*	36,8	298,7*	762,0*	36,7
	—	50,5	—	—	61,7	—
14	284,3	740,7	43,6	—	751,2	—
	84,1*	40,4*	43,7	294,8*	50,9*	43,9
13	281,7*	731,2*	50,5			
	81,3	30,9	50,4			
12	279,1	722,3 bis	—			
	78,9*	21,7	—			
11	277,3*	713,6*	63,7			
	77,0	13,4	63,6			

	3536	3755		3805	4059	
m	$P_2(m+1)$	$R_2(m)$	ΔF_2	$P_2(m+1)$	$R_2(m)$	ΔF_2
33	28413,0	27004,0	1409,0			
32	402,3	26986,0	16,3			
31	392,2	968,4	23,8			
30	382,5	951,3	31,2	26409,7	24978,5	1431,2
29	373,1	934,6	38,5	398,9	960,3	38,6
28	364,0	918,3	45,7	388,6	942,9	45,7
27	355,7	902,6	53,1	378,8	925,7	53,1
26	347,5	887,1	60,4	369,4	909,1	60,3
25	339,8	872,1	67,7	360,5	893,0	67,5
24	332,3	857,6	74,7	352,1	877,2	74,9
23	325,4	843,5	81,9	344,1	862,0	82,1
22	319,0	829,8	89,2	336,5	847,3	89,2
21	313,4	817,1	96,3			
	312,7	816,6	96,1	329,4	833,1	96,3
20	307,0	803,8	1503,2	322,7	819,3	1503,4
19	301,9	791,3	10,6	316,5	806,0	10,5
18	296,9	779,4	17,5	310,8	793,1	17,7
17	292,5	767,9	24,6	305,5	780,8	24,7
16	288,6	757,4	31,2	300,6	769,0	31,6
	87,5	56,1	31,4			
15	284,6	746,2	38,4	296,1	757,7	38,4
14	281,3	735,9	45,4	292,1	746,8	45,3

	3536	3755		3805	4059	
m	$P_3(m+1)$	$R_3(m)$	ΔF_3	$P_3(m+1)$	$R_3(m)$	ΔF_3
39	28483,1	27118,7	1364,4			
38	170,1	098,1	72,0			
37	157,6	078,0	79,6			
36	445,2	058,3	86,9			

	3536	3755		3805	4059	
m	$P_3(m+1)$	$R_3(m)$	ΔF_3	$P_3(m+1)$	$R_3(m)$	ΔF_3
35	28433,5	27038,9	1394,6			
34	421,9	020,0	1401,9			
33	410,9	001,6	09,3			
32	400,3	26983,5	16,8			
31	390,2	966,0	24,2			
30	380,4	948,8	31,6	26407,7	24976,2	1431,5
29	371,0	932,0	39,0	397,3	957,9	39,4
28	362,0	915,7	46,3	386,9	940,3	46,6
27	353,5	899,7	53,8	376,8	923,1	53,7
26	345,2	884,3	60,9	367,4	906,4	61,0
25	337,4	869,3	68,1	358,4	890,2	68,2
24	330,0	854,7	75,3	349,9	874,4	75,5
23	323,2	840,5	82,7	341,9	859,1	82,8
22	316,6	826,8	89,8	334,2	844,4	89,8
21	310,4	813,4	97,0	327,0	829,9	97,1
20	304,6	800,5	1504,1	320,4	816,1	1504,3
19	299,3	787,9	11,4	314,2	802,8	11,4
18	294,3	775,9	18,4	308,4	789,8	18,6
17	289,8	764,3	25,5	303,0	777,3	25,7
16	285,7	753,1	32,6			
15	282,0	742,3	39,7			
14	278,7 bis 78,3	732,1	—			
13	275,7 bis 75,0	722,3 bis 21,7	—			
12	273,1	712.5	60,6			
11	270,9	703,5	67,4			
10	269,4	694,9	74,5			
9	268,0	686,6	81,4			
8	267,1	678,8	88,3			
7	266,6	671,6 bis 71,0	—			
6	266,6	664,4	1602,2			
5	267,1	657,9	09,2			
4	268,0	651,6	16,4			

Es entstände nun die Aufgabe, diese drei Gattungen von Kombinationsbeziehungen weiterhin an Banden zu prüfen, die im Kantenschema die Ecken eines Rechtecks einnehmen.

Zusammenfassung. An den Banden $\begin{matrix}3805 & 4059\\ 3536 & 3755\end{matrix}$, die zu je zweien gleiche Laufzahlen n' und n haben, werden eine Reihe von Kombinationsbeziehungen geprüft, und zwar werden einmal die gleichbezeichneten Linien der Banden kombiniert und dann die Beziehungen aufgestellt, die die Verallgemeinerung der früher aufgestellten Kombinationsbeziehungen für die Banden einer Längs- bzw. Querserie sind.

Die Absorptionskoeffizienten einiger Flüssigkeiten und ihrer Dämpfe im Ultraroten unterhalb 3 μ.

Von **Th. Dreisch** in Bonn.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1924.)

Im Bereiche bis 3 μ wird die Absorption von Wasser, Benzol und Chloroform im flüssigen und gasförmigen Zustande mit Quarzprisma gemessen und die Absorptionskoeffizienten berechnet. Während zunächst der Dampf stärker absorbierte als die Flüssigkeit, kehrte sich von 1,5 bis 2 μ ab das Verhältnis um.

1. Der überwiegende Teil der bisherigen Messungen im ultraroten Spektrum beschränkt sich auf die Bestimmung der Lage der Banden und läßt die quantitativen Verhältnisse unberücksichtigt, trotzdem sich in dieser Hinsicht viel interessantes bieten würde. So würde einmal ein Vergleich zwischen den Spektren derselben Substanz in verschiedenen Aggregatzuständen ermöglicht und weiter würde man instand gesetzt, die Spektren verschiedener Substanzen miteinander zu vergleichen, wodurch es viel leichter würde, einen Einblick in die Zugehörigkeit ultraroter Absorptionsbanden zu erhalten wie augenblicklich, wo die Darstellung nach Absorptionsprozenten, Durchlässigkeitsprozenten oder auch die bloße Angabe der Energiekurven die quantitativen Verhältnisse nicht erkennen läßt.

Der Zweck der vorliegenden, auf Anregung von Professor Konen unternommenen Arbeit[1]) ist ein quantitativer Vergleich zwischen der Absorption des flüssigen und des gasförmigen Aggregatzustandes bei Benzol, Chloroform und Wasser. Einige Angaben über den Einfluß, den das Auftreten der CH-Gruppe auf die Größe der Absorption einiger organischer Substanzen hat, folgen an anderer Stelle[2]).

2. Die Apparatur bestand aus einem Spiegelspektrometer[3]) mit Töpferschem Teilkreis und einem Quarzprisma mit einem brechenden Winkel von 44° 55′ 26″ und einer Basisdicke von 4,5 cm mit Wadsworth-einrichtung[4]) zur Erhaltung der Minimumstellung. Die Breite des Kollimatorspalts und des Spaltes vor dem Thermoelement wurde mit

---

[1]) Auch Herrn Privatdozent Dr. Mecke verdanke ich manchen Ratschlag.

[2]) Siehe ZS. wiss. Photogr.

[3]) Das Spektrometer hatte Herr Prof. Dr. A. Pflüger liebenswürdigerweise aus seinem Privatbesitz zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

[4]) F. L. O. Wadsworth, Phil. Mag. (5) **38**, 337, 1894.

Hilfe eines Zeisskomparators eingestellt. Sie betrugen 0,1 mm = 1′ im Spektrum. Als Lichtquelle diente ein Nernststift für 105 Volt und 1 Amp., der mit 0,9 Amp. betrieben wurde. Die Stromstärke wurde mit Hilfe eines Amperemeters, das $^1/_{100}$ Amp. abzulesen gestattete, reguliert. Die Konstanz der Stromstärke war sehr gut. Als Empfänger für die Strahlung diente ein von Zeiss bezogenes punktförmiges Thermoelement nach Voege mit Hohlspiegel hinter der Lötstelle[1]). Der Thermostrom wurde mit einem von Leybold Nachf. Köln gelieferten Panzergalvanometer nach Paschen[2]) gemessen. Zur Vermeidung von Erschütterungsstörungen befand es sich in der bekannten Juliusaufhängung. Bei einer Schwingungsdauer von 21″ betrug die Empfindlichkeit $1{,}9 \cdot 10^{-10}$ bei rund 2,7 m Skalenabstand. Die Dämpfung war fast aperiodisch. Die Empfindlichkeit ließ sich leicht noch weiter steigern, doch wurde davon abgesehen, um die Schwingungsdauer nicht noch weiter zu vergrößern und die Konstanz des Nullpunkts nicht zu verschlechtern. Es zeigte sich, daß infolge der hohen Astasierung die Panzerung nicht genügend Schutz gegen magnetische Störungen bot. Deshalb wurde das Galvanometer mit einem Zusatzpanzer von weichem Dynamoblech umgeben. Mit starken Magnetstäben in der Nähe des Galvanometers vorgenommene Versuche zeigten, daß seine Empfindlichkeit gegen magnetische Störungen durch den Zusatzpanzer erheblich verringert worden war.

Um den Einfluß etwaiger auf das Galvanometer oder das Thermoelement wirkender äußerer Störungen möglichst zu beseitigen, wurden die Meßpunkte so dicht gelegt, daß im allgemeinen auf je eine Spaltbreite ein Meßpunkt kam. In Absorptionsmaximis oder an anderen wichtigen Stellen wurde die Zahl der Meßpunkte verdoppelt. Weiter wurden für jeden Teil der Kurve mindestens zwei bis drei, meist aber mehr Meßreihen ausgeführt, wobei die Schichtdicken so gewählt wurden, daß die Ausschläge des Galvanometers nicht zu klein wurden. Der Wechsel der Schichtdicken erfolgte nicht sprunghaft, sondern die einzelnen Meßreihen griffen übereinander.

Die Wellenlängenbestimmung erfolgte mittels einer Dispersionskurve, die auf Grund der Paschenschen Bestimmung der Dispersion des Quarzes berechnet wurde[3]). Das Prisma wurde zunächst okular für die gelbe Natriumlinie justiert. Dann wurde als erste Substanz Wasser gemessen. Die Messung der wichtigeren Wasserbanden wurde später von Zeit zu

[1]) W. Voege, Phys. ZS. **22**, 119, 1921.
[2]) F. Paschen, ebenda **14**, 521, 1913.
[3]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **35**, 1065, 1911.

Zeit wiederholt, um so eine etwaige Verschiebung des Thermoelements im Spektrum festzustellen.

3. Die Absorptionströge wurden aus dünnen Glasscheiben hergestellt, als Kitt diente Wasserglas und Asbest. Nach dem Trocknen wurde der Kitt durch Spülen mit Schwefelsäure wasserunlöslich gemacht. Die Tröge wurden in einem schwenkbaren Halter, der für drei Tröge Raum bot, befestigt. Hierdurch wurde erreicht, daß bei derselben Einstellung im Spektrum Wasser und eine andere Substanz gemessen werden konnten, so daß die gefundenen Banden auf die Wasserbanden bezogen werden konnten. Andererseits wurde eine alternierende Messung verschiedener Schichtdicken derselben Substanz ermöglicht, wodurch die Reflexionsverluste und im Gebiet der Glasabsorption auch diese ausgeschaltet wurden. Die beiden Vergleichströge waren aus derselben Glasplatte geschnitten. Im Gebiet der Glasabsorption, dessen Beginn durch Vorversuche festgestellt wurde, wurde nur gegen eine dünnere Flüssigkeitsschicht gemessen. Sonst wurde teils gegen eine dünnere Flüssigkeitsschicht, teils gegen direkte Strahlung gemessen. Im letzteren Falle wurden die Reflexionsverluste nachträglich eliminiert. Um die in der Oberflächenbeschaffenheit der Tröge und anderen Ursachen liegenden Fehlerquellen auszuschalten, wurde mit einer größeren Anzahl von Trögen. verschiedenen Glassorten und wechselnden Schichtdicken gearbeitet. Im ganzen wurde 17 Tröge mit Schichtdicken von 20 bis 0,28 mm benutzt. Die Schichtdicken wurden auf einige hunderstel Millimeter genau gemessen. Für Benzol wurde noch ein Trog von 5 cm Schichtdicke, der mit Quarzplatten verschlossen war, benutzt. Die verschiedenen Meßreihen wurden unter Berücksichtigung der Reflexionsverluste auf die gleiche Schichtdicke umgerechnet und die so gefundenen Punkte aufgezeichnet. Durch diese Punkte wurde dann die endgültige Kurve gelegt.

4. Das zur Erzeugung der Dämpfe benutzte Heizrohr hatte folgende Form: Ein Blechrohr von 25 cm Länge und 5 cm innerem Durchmesser befand sich konzentrisch in einem zweiten Rohr. Zwischen beiden Rohren war eine Ölschicht von 1 cm Dicke. Das äußere Rohr war mit einer Heizspirale umgeben. Um, mit Rücksicht auf das Thermoelement, die nach außen abgegebene Wärmemenge möglichst gering im Verhältnis zu der dem Heizrohr zugeführten Wärme zu machen, wurde der als Heizdraht benutzte Cekasdraht direkt auf das mehrfach mit Bakelit bestrichene Rohr gewickelt. Das ganze wurde dann in Asbestpappe gepackt. Um ein Beschlagen der Verschlußfenster zu verhüten, befand sich vor jedem derselben ein ebenfalls heizbarer Rohrstutzen mit einem zweiten

Fenster. Der auf das Hauptrohr gewickelte Teil der Heizspirale konnte vom Beobachter kurz geschlossen werden. Hierdurch wurde ein Weiterheizen der Fenster auch dann ermöglicht, wenn das Absorptionsrohr nicht geheizt werden sollte. Ein Amperemeter und zwei Thermometer, eins im Temperaturbad und eins im Heizrohr, ermöglichten ein Konstanthalten der Temperatur auf $^1/_{10}$ Grad. Die Thermometer wurden vom Beobachterplatz aus mit Hilfe einer Lupe abgelesen. Das Heizrohr war innen mit schwarzem Stoff ausgeschlagen, um Reflexion an den Rohrwänden zu vermeiden. Es befand sich, leicht schwenkbar, in dem durch einen Hohlspiegel mit Oberflächenversilberung parallel gemachten Licht des Nernststifts, das nach Passieren des Heizrohrs durch einen zweiten Hohlspiegel auf dem Spalt des Spektrometers abgebildet wurde. Zur Kompensation der Reflexionsverluste und der Glasabsorption beim Ausschwenken des Heizrohres dienten vier Glasstücke, die aus denselben Glasscheiben geschnitten waren wie die Verschlußfenster. Zu Beginn und am Ende jeder Meßreihe wurde die Absorption der Kompensationsscheiben mit der des geheizten Rohres verglichen und die infolge einer geringen Abschirmung des Lichtes durch das Heizrohr manchmal auftretende Abweichung beim Zeichnen der Kurve berücksichtigt. An den Enden des Heizrohres befanden sich auf demselben zwei syphonartig gebogene Glasrohre. Durch diese wurde nach Erreichen der gewünschten Temperatur so lange Flüssigkeit eingefüllt, bis sich Flüssigkeit im Überschuß im Rohr befand und bei weiterem Einfüllen keine Luft mehr durch verdampfende Flüssigkeit verdrängt wurde. Die im Knie der Syphons zurückbleibende Flüssigkeitsmenge ermöglichte während der Messung eine stetige Kontrolle der Druckverhältnisse im Heizrohr und verhinderte Diffusionsverluste des Dampfes. Da die dem Dampfinhalt des Heizrohres bei Siedetemperatur äquivalente Flüssigkeitsschicht nur Bruchteile eines Millimeters betrug, konnte nur bei der Wasserbande bei 2,6 von der Möglichkeit, die Absorption durch Verringerung der Temperatur zu ändern, Gebrauch gemacht werden, sonst wurde mit auf Siedetemperatur befindlichen Dämpfen gearbeitet. Nach jeder Meßreihe wurde das Heizrohr mit der Wasserstrahlpumpe entleert. Um das richtige Arbeiten des Heizrohres zu prüfen, wurde am Anfang und am Ende jeder Meßreihe ein bestimmtes Stück einer starken Absorptionsbande durchgemessen. Die Absorption des leeren Heizrohres wurde ebenfalls vor und nach jeder Meßreihe mit der der Kompensationsscheiben verglichen.

Beim Übergang zu einer anderen Substanz wurde das Heizrohr durch längeres starkes Erhitzen und wiederholtes Durchsaugen von Luft gesäubert.

5. Bei der Berechnung der Absorptionskoeffizienten wurde die Gleichung

$$J = J_0 e^{-kcd}$$

zugrunde gelegt, wobei J_0 die eindringende[1]), J die durchgelassene Strahlung, d die Schichtdicke in Zentimetern, c die Konzentration in Mol pro Liter und k den molaren Absorptionskoeffizienten bedeutet.

Zwischen zwei Ausschlägen des Galvanometers für denselben Meßpunkt zeigten sich gelegentlich Unterschiede von mehreren Skalenteilen, so daß die Absorptionskoeffizienten auf nicht mehr als einige Prozent genau sind. Im Bereich zwischen 1 μ und 2,2 μ, wo die Ausschläge für J_0 über 50 Skalenteile betrugen, ist dieser Fehler geringer als außerhalb dieses Gebiets. Die oben erwähnte graphische Mittelung der Versuchsergebnisse dürfte auch dazu beigetragen haben, ihn weiter zu verringern. Als weitere Fehlerquelle käme eine etwaige Unschärfe in der Abbildung oder Anwesenheit von falschem Licht in Frage. Hierdurch würde die Größe der gefundenen Absorptionskoeffizienten verringert. Ich habe mich bemüht, durch möglichste Verkleinerung des Reflexionswinkels der Hohlspiegel, schmalen Spalt, Anbringung von Blenden und ähnliches diese Fehlerquelle möglichst zu verringeren. Um ihre Größe konstant zu halten, wurde an dem Spektrometer während der Dauer der Versuche nichts geändert.

Schließlich wäre als Fehlerquelle noch die unvollkommene Auflösung der Banden zu nennen. Hierdurch werden schmale Maxima herabgedrückt und schmale Minima ausgefüllt. Diese Fehlerquelle ist nur dort von Bedeutung, wo Maxima und Minima auftreten, die schmäler sind als der Spektrometerspalt. Dies ist an einigen Stellen der Fall. Bei dem größeren Teil der Flüssigkeitsbanden scheint aber der tatsächliche Verlauf der Kurven schon erreicht zu sein.

Um einen Einblick in den Einfluß der unvollkommenen Auflösung zu bekommen, wurden die Banden des flüssigen Wassers bei 0,995 μ und 1,21 μ auch mit einem Glasprisma untersucht, dessen Dispersion in dem betreffenden Wellenlängenbereich etwa das Zweieinhalbfache derjenigen des Quarzprismas betrug. Die Wasserbande bei 0,995 μ und das nachfolgende Minimum wurden auch mit einem Flußspatprisma und einer Spaltbreite von 0,2 mm durchgemessen, so daß in diesem Falle die Dispersion ein Drittel der in der vorliegenden Arbeit benutzten betrug.

---

[1]) D. h. die auffallende Strahlung vermindert um die Reflexionsverluste, vgl. K. Schaum, ZS. wiss. Photogr. **7**, 406, 1909.

Es zeigte sich, daß die Maxima mit abnehmender Dispersion flacher und breiter wurden und daß die Minima weniger tief wurden. Der Fehler betrug einige Prozent. Ungünstiger verhielten sich die Banden des flüssigen Benzols bei 2,188 μ und 2,486 μ, die mit dem nämlichen Glasprisma untersucht wurden. Die Dispersion des Glasprismas war hier nur um etwa ein Viertel höher als die des Quarzprismas. Zwar war auch hier der Fehler in dem überwiegenden Teil der Kurve sehr gering, doch traten in den Maximis der schmalen Banden größere Abweichungen auf Es ergab sich für den höchsten Punkt des Maximums bei 2,188 μ ein Absorptionskoeffizient von 15,8 gegen 11,4 bei dem Quarzprisma und bei der Bande von 2,486 μ ein solcher von 39,9 gegen 31 bei dem Quarzprisma.

6. Das untersuchte Benzol und Chloroform wurden für diese Untersuchung von Merck bezogen. Für die Untersuchung des Wassers wurde destilliertes Wasser verwandt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 1 bis 4 und Tabelle 1 bis 6 wiedergegeben. Um die praktische Anwendbarkeit der Absorptionskoeffizienten zu erhöhen, wurde in den Tabellen und in Fig. 1 die tatsächliche Konzentration der reinen Substanz zugrunde gelegt, also $k' = kc$ gebildet. In Fig. 2 bis 4 beträgt die Konzentration ein Mol pro Liter. Die Schichtdicke ist in den Figuren ein Zentimeter. Die gestrichelten Kurven geben die Werte für die Dämpfe.

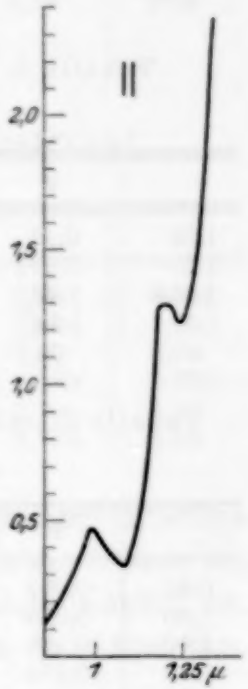


Fig. 1.
Absorption von flüssigem Wasser unterhalb 1,3 μ, Schichtdicke 1 cm.

Die für die untersuchten Flüssigkeiten gefundenen Absorptionskurven stimmen in der Gestalt der Kurve gut mit den Ergebnissen der früheren Untersuchungen überein. Sie erhalten das veränderte Aussehen nur durch die Darstellung nach Absorptionskoeffizienten, die den tatsächlichen Intensitäten gerecht wird, während bei der Darstellung nach Absorptionsprozenten alle stärkeren Maxima zwischen 90 und 100 Proz. zusammengedrängt werden.

Von den Dämpfen ist bisher nur Wasserdampf mit einer der in der vorliegenden Arbeit benutzten ähnlichen Auflösung untersucht worden, und zwar von Hettner[1]).

[1]) G. Hettner, Ann. d. Phys. **55**, 476, 1918.

Tabelle 1. Absorptionskoeffizienten des flüssigen Wassers.

Schichtdicke 1 cm.

	k'		k'		k'		k'
0,85	0,069	1,210	1,30	1,56	15,0	2,00	70,0
0,90	0,161	1,25	1,24	1,60	9,2	2,08	35,6
0,95	0,311	1,30	1,483	1,677	5,18	2,10	31,6
0,995	0,472	1,35	2,14	1,75	7,5	2,15	24,7
1,05	0,368	1,40	3,05	1,85	12,7	2,237	19,6
1,085	0,333	1,45	20,1	1,90	31,5	2,30	25,9
1,13	0,598	1,475	29,9	1,95	86,0	2,35	33,0
1,17	1,12	1,50	26,4	1,97	104,0	2,40	40,3

Tabelle 2. Absorptionskoeffizienten des Wasserdampfes.

Schichtdicke 1 m.

	k'		k'		k'		k'
1,35	0,46	1,50	0,424	1,935	1,88	2,585	6,44
1,37	0,872	1,80	0,368	1,97	1,20	2,618	9,02
1,404	1,93	1,85	1,87	2,0	0,36	2,65	5,9
1,45	1,14	1,885	2,58	2,55	2,58		

Tabelle 3. Absorptionskoeffizienten des flüssigen Chloroforms.

Schichtdicke 1 cm.

	k'		k'		k'		k'
0,85	0,069	1,65	0,138	1,97	0,138	2,412	6,20
1,00	0,069	1,688	0,415	2,00	0,161	2,44	2,11
1,10	0,104	1,72	0,855	2,10	0,322	2,50	0,585
1,19	0,184	1,75	0,391	2,15	0,218	2,55	0,517
1,30	0,046	1,80	0,127	2,188	0,15	2,64	1,61
1,40	0,184	1,85	0,366	2,25	0,369	2,66	3,46
1,44	0,299	1,885	0,667	2,30	0,863	2,69	2,42
1,50	0,115	1,925	0,330	2,35	3,68	2,72	5,75
1,55	0,069			2,388	11,95		

Tabelle 4. Absorptionskoeffizienten von Chloroformdampf.

Schichtdicke 1 m.

	k'		k'
1,65	0,23	1,85	0,18
1,70	0,73	1,90	0,23
1,72	1,01	1,95	0,14
1,75	0,46	2,38	1,89
1,80	0,03	2,41	1,02

Tabelle 5. Absorptionskoeffizienten von flüssigem Benzol.
Schichtdicke 1 cm.

	k'		k'		k'		k'
0,85	0,029	1,58	0,10	2,10	1,17	2,472	24,7
0,95	0,011	1,60	0,150	2,15	4,66	2,486	31,0
1,00	0,017	1,65	1,725	2,188	11,4	2,50	23,6
1,10	0,060	1,688	2,82	2,22	5,75	2,545	7,72
1,13	0,138	1,73	1,91	2,255	2,41	2,56	8,29
1,179	0,506	1,80	1,17	2,295	3,63	2,60	4,6
1,20	0,340	1,875	0,805	2,327	3,34	2,65	3,45
1,30	0,034	1,95	0,783	2,35	3,91	2,72	8,29
1,37	1,610	2,00	0,783	2,404	7,60	2,76	10,9
1,45	2,900	2,05	0,91	2,412	7,00		
1,50	2,070			2,45	10,9		

Tabelle 6. Absorptionskoeffizienten von Benzoldampf.
Schichtdicke 1 m.

	k'		k'		k'		k'
1,65	0,736	2,08	0,09	2,327	0,138	2,55	0,985
1,71	2,8	2,15	1,65	2,38	0,552	2,57	1,20
1,75	1,01	2,18	3,25	2,414	0,37	2,60	0,83
1,80	0,415	2,20	2,39	2,45	2,47	2,655	0,278
1,855	0,19	2,25	0,552	2,48	5,43	2,70	1,19
1,90	0,05	2,30	0,25	2,50	3,04	2,715	1,84

Die Arbeit von Sleator[1]) kommt hier nicht in Betracht, da infolge der sehr großen Dispersion des von Sleator benutzten Gitters ein Vergleich mit einer prismatischen Absorptionskurve nicht möglich ist. Zudem macht Sleator keine Angaben über die Größe der Absorption, sondern gibt nur die Lage der Maxima an.

Sonst liegt in dem hier untersuchten Wellenlängenbereich nur noch eine Untersuchung Ångströms über Wasserdampf und Benzoldampf vor[2]), bei der aber die Dispersion so gering war, daß die einzelnen Banden miteinander verschmelzen. Auf die Ergebnisse Ångströms werde ich weiter unten eingehen.

Da Hettner größere Schichtdicken benutzte als ich und seine Dispersion etwas größer war, gelang es ihm noch, die Banden bei 0,944 μ und 1,128 μ zu finden. Dagegen ist die Verwendung der Hettnerschen Messungen in quantitativer Hinsicht dadurch erheblich erschwert, daß in dem Absorptionsrohr Hettners ein Temperatur- und Druckgefälle

[1]) W. W. Sleator, Astrophys. Journ. **48**, 125, 1918.

[2]) K. Ångström, Physikalische Revue **1**, 597, 1892; Wied. Ann. **39**, 267, 1890.

bestand. In dem senkrecht stehenden Absorptionsrohr von 64,5 cm Länge, in das der Dampf von oben eingeleitet wurde, herrschte oben eine Temperatur von 141° und unten eine solche von 113°. Zudem verwandte Hettner keine Verschlußfenster, sondern die beiden Öffnungen waren offen.

Aus diesen Gründen habe ich den Wasserdampf nochmals gemessen, um so mehr als ein Vergleich sowohl der Lage als auch der Höhe von Dampfbanden mit Flüssigkeitsbanden nur dann einwandfrei ist, wenn beide Kurven unter denselben Versuchsbedingungen aufgenommen wurden. Auf die Vergleichbarkeit der verschiedenen Meßergebnisse wurde überhaupt in dieser Arbeit großer Wert gelegt und die Lage der Dampfbanden dadurch kontrolliert, daß für dieselbe Einstellung des Teilkreises abwechselnd die Absorption der Flüssigkeit und des entsprechenden Dampfes bestimmt wurde.

Über die spektrale Verteilung der Absorption in quantitativer Hinsicht liegt nur für flüssiges Wasser eine Arbeit von Aschkinas[1]) vor. Weiter hat Collins[2]) für die wichtigsten Maxima die Absorptionskoeffizienten bestimmt und dieselben außerdem aus den Ergebnissen von Jones und dessen Mitarbeitern berechnet. Über die anderen Flüssigkeiten und die Dämpfe sind noch keine Absorptionskoeffizienten veröffentlicht worden Die von den verschiedenen Beobachtern für die Absorptionskoeffizienten des flüssigen Wassers angegebenen Werte sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. Absorptionskoeffizienten der Wassermaxima.

Lage	Aschkinass	Jones u. a.	Collins	Dreisch
0,995	0,416	0,446	0,448	0,46
1,21	1,221	1,297	1,22	1,30
1,47	38,4	—	29,4	30,5
1,97	123,2	—	103	104

Daß die Aschkinassschen Werte zunächst hinter den neueren zurückbleiben, um sie nachher zu überholen, ist wohl auf Fehler in der Messung der Schichtdicke zurückzuführen. Aschkinass hat für die beiden ersten Banden 1 cm Schicht, für die anderen aber nur 0,05 mm benutzt. Im letzteren Falle genügt also ein Meßfehler von insgesamt 0,01 mm bei der Dickenmessung der bei der Herstellung der Tröge benutzten Stanniolringe, um die Abweichung völlig zu erklären. Daß ein derartiger Fehler

[1]) E. Aschkinass, Wied. Ann. **55**, 401, 1895.
[2]) J. R. Collins, Phys. Rev. **20**, 486, 1922.

vorliegt, ist schon deshalb gut möglich, weil Aschkinass zwar die Dicke der einzelnen Stanniolringe durch Wägung genau bestimmte, aber nicht die Gesamtdicke nach dem Aufeinanderlegen maß.

Bei den Wellenlängen zeigt sich die im Ultraroten zwischen den einzelnen Beobachtern übliche Abweichung in den Hunderstel μ. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Wellenlängen folgt in Tabelle 8.

Tabelle 8. Lage der Absorptionsmaximis in Flüssigkeiten.

Wasser.

Paschen[1])	—	—	1,513	2,055	
Aschkinass	1,00	1,25	1,50	1,94	mit Glasprisma
„	—	—	—	2,05	mit Flußspatprisma
Donath[2])	—	—	1,45	1,94	
Coblentz	—	—	1,48	1,95	
Collins[3])	0,97	1,20	1,44	2,00	
Grantham[4])	—	—	1,48	1,98	
Ellis[5])	0,99	1,185	1,44	1,96	
Durchschnitt	0,987	1,212	1,472	1,984	
Dreisch	0,995	1,21	1,475	1,97	

Benzol.

Coblentz[6])	—	1,43	1,68	2,18	2,49	2,7
„ [7])	1,14	1,41	—	—	—	—
Ellis[8])	1,145	1,39	1,66	2,18	—	—
Puccianti[9])	1,13	1,44	1,71	2,16	2,49	2,73
Durchschnitt	1,138	1,418	1,683	2,173	2,49	2,715
Dreisch	1,179	1,45	1,688	2,188	2,486	2,72

Chloroform.

Ellis	1,145	1,385	1,66	1,835	2,105	2,425	—
Coblentz	—	—	1,69	—	—	2,38	—
Iklé[10])	—	—	1,67	1,916	—	—	—
Durchschnitt	1,145	1,385	1,673	1,875	2,105	2,403	—
Dreisch	1,19	1,44	1,72	1,885	2,10	2,388	2,66

[1]) F. Paschen, Wied. Ann. **53**, 334, 1894.
[2]) Br. Donath, Wied. Ann. **58**, 609, 1896.
[3]) J. R. Collins, Phys. Rev. **20**, 496, 1922.
[4]) G. E. Grantham, Phys. Rev. **18**, 339, 1921.
[5]) Jos. Ellis, Journ. of the Opt. Soc. Amer. **8**, 1, 1924.
[6]) W. W. Coblentz, Investagations of infra-red spectra. Washington 1905.
[7]) W. W. Coblentz, Scientific Papers Bur. Stand. Nr. 418, 1921.
[8]) Jos. Ellis, Phys. Rev. **23**, 48, 1924.
[9]) L. Puccianti, Phys. ZS. **1**, 49 u. 494, 1899, N. Cim. **11**, 141, 1900.
[10]) M. Iklé. Phys. ZS. **5**, 271. 1904.

Außerdem sind von Ellis und von mir noch einige kleinere Maxima gefunden worden, die aber nur sehr schwach auftreten und sich nicht so gut zu Vergleichen eignen.

Bei den Untersuchungen der Dämpfe entsprach die absorbierende Dampfschicht einer Flüssigkeitsschicht von weniger als einem Millimeter Dicke. Deshalb war es nicht möglich, die unterhalb 1,3 liegenden Banden im Dampf nachzuweisen. Auch oberhalb 1,3 war die Absorption nicht so kräftig wie bei den Flüssigkeiten. Da nun die Dämpfe nicht kontinuierlich absorbieren wie die Flüssigkeiten, sondern die einzelnen Banden Feinstruktur besitzen, über welche der Spalt des Prismenspektrometers integriert, stellen die gefundenen Absorptionskoeffizienten für die Dämpfe nur Mittelwerte dar. Sie besitzen aber trotzdem Interesse, da es fraglich erscheint, ob die Banden mit den bisher im Ultraroten angewandten Mitteln überhaupt aufgelöst werden können. Bei in Amerika mit stark dispergierenden Gittern ausgeführten Untersuchungen ist es bisher nur gelungen, die Bande des Salzsäuregases bei 3,5 aufzulösen, bei der Oberbande sowie den anderen Halogenwasserstoffen, Kohlensäure und Wasserdampf, gelang es nicht die Feinstruktur zu erhalten.

Die im Auftreten des untersuchten Gases in der Stubenluft liegende Fehlerquelle, auf die Paschen aufmerksam macht[1]), habe ich geglaubt, bei Wasserdampf vernachlässigen zu können, denn einmal hatte ich das Spektrometer abgedeckt und eine Schale mit Ätzkali in die Nähe des Prismas gestellt, so daß nur noch der Luftweg zwischen Lichtquelle und Spalt in Frage kam, zweitens war die in der Stubenluft enthaltene Wassermenge im Verhältnis zu einer Schicht von 25 cm Wasserdampf von 100° sehr gering und schließlich war die von mir erzielte Auflösung wesentlich größer als die damals von Paschen benutzte (Paschen verwandte nur ein Flußspatprisma), so daß eine verringerte Zunahme der Absorptionskoeffizienten mit wachsender Schichtdicke bei mir erst bei größeren Schichtdicken zu erwarten war. Von dem von Paschen empfohlenen Ausgleichen der Wasserdampfbanden in der Energiekurve, konnte ich keinen Gebrauch machen, da die Banden nur sehr schwach auftraten und überdies an ungünstigsten Stellen meiner Energiekurve lagen.

Bei der von mir gefundenen Wasserdampfbande bei 2,618 μ scheint es sich um eine Teilbande einer größeren Absorptionsbande zu handeln. Hettner findet 100 Proz. Absorption von 2,55 μ bis 2,85 μ und Paschen

[1]) F. Paschen, Wied. Ann. **53**, 287, 1894.

eine Bande bei 2,66, die wahrscheinlich die Summe aus zwei Komponenten ist, von denen die eine die von mir gefundene Bande ist. Die Messungen weiter auszudehnen war nicht möglich, da die Ausschläge, die ja durch die viermalige Reflexion an den Verschlußfenstern erheblich verringert wurden, dann so klein geworden wären, daß eine genaue Messung nur bei erheblicher Verschlechterung der Auflösung möglich geworden wäre.

7. Über den Vergleich der Spektren von Substanzen in flüssigem und in gasförmigem Zustand liegt nur sehr wenig Literatur vor. Ångström[1])

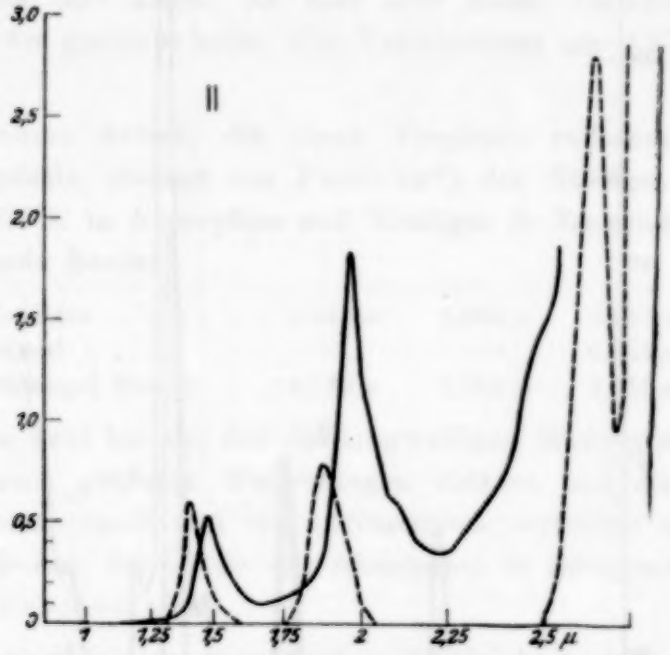


Fig. 2. Absorption von Wasser und Wasserdampf oberhalb 1,25 μ. Konzentration 1 Mol pro Liter. Schichtdicke 1 cm. Die gestrichelte Kurve stellt den Dampf dar.

hat mit einem Spektrometer mit Steinsalzoptik die Absorption von Wasser und Wasserdampf verglichen. Er füllte Wasserdampf von 10 mm Druck in das Kollimatorrohr. Die Absorption des Dampfes war nach seinen Angaben kaum merkbar. Wasser absorbiert nach Ångström viel mehr, bei 4 μ fünfmal so viel, wie Wasserdampf. Darauf verglich Ångström Dampf und Wasser bei unzerlegtem Licht und kam zu dem Ergebnis, daß Wasser siebenmal so viel absorbiere als Wasserdampf. Später untersuchte Ångström noch Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff in flüssigem und gasförmigem Zustand mit etwas verbessertem

[1]) K. Ångström, Wied. Ann. **39**, 267. 1890.

Apparat[1]). Er verglich die bei 20° C gesättigten Dämpfe mit der entsprechenden Flüssigkeitsschicht. Dabei fand er in den Spektren von Äther und Benzol keine wesentlichen Unterschiede zwischen Flüssigkeit

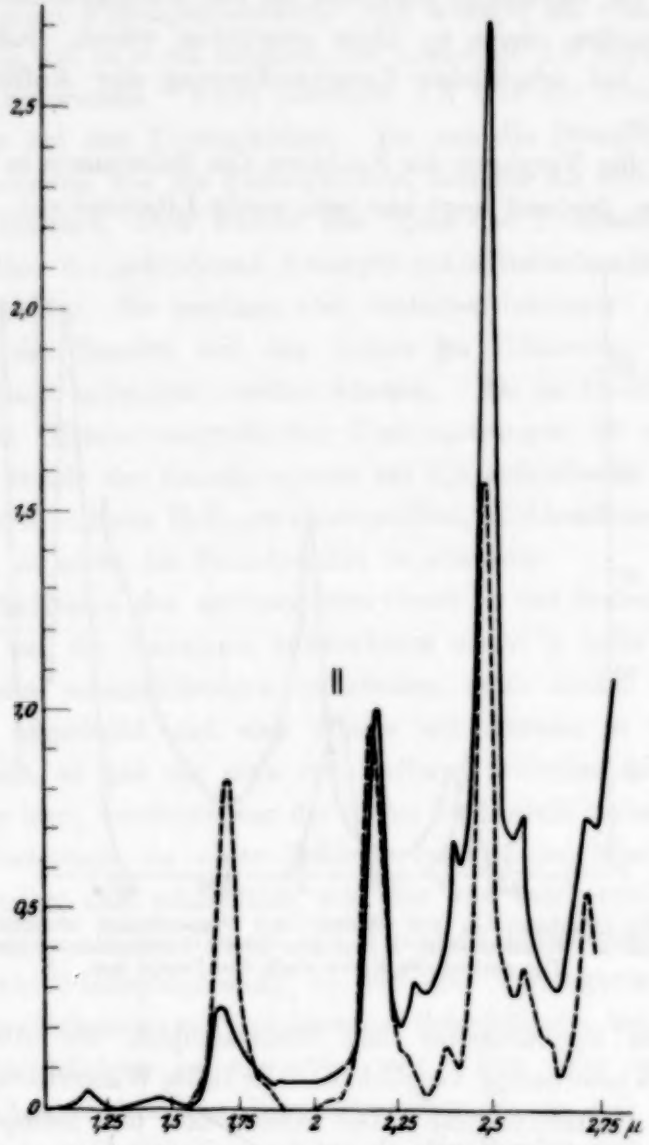


Fig. 3. Absorption von Benzol und Benzoldampf. Konzentration 1 Mol pro Liter. Schichtdicke 1 cm. Die gestrichelte Kurve stellt den Dampf dar.

und Dampf, dagegen bei Schwefelkohlenstoff zwischen 7 und 10 μ eine erheblich größere Absorption in flüssigem Zustand. Es zeigte sich aber, daß bei verschiedenen Schichtdicken an vielen Stellen die Absorption

[1]) K. Ångström. Phys. Revue **1**, 597, 1892.

viel langsamer zunahm als der Schichtdickenänderung entsprach. Dies führte Ångström auf die geringe verwandte Dispersion zurück. Er benutzte ein Steinsalzprisma und ein Bolometer von 0,15 mm Breite gleich 5 Minuten im Spektrum. Seine Dispersion betrug zwischen 1 und 3 μ nur $^1/_{14}$ der von mir benutzten. Die Reflexionsverluste am mit Flüssigkeit gefüllten Absorptionstrog nahm Ångström zu hoch an, nämlich gleich denen am Absorptionsrohr.

Coblentz[1]) verglich mit besserer Dispersion als Ångström verwandte, die erste von Ångström gefundene Ätherbande in Flüssigkeit und Dampf auf ihre Lage. Er fand aber keine Verschiebung, trotzdem Ångström geglaubt hatte, eine Verschiebung um 0,27 μ feststellen zu können.

Eine weitere Arbeit, die einen Vergleich zwischen Dampf und Flüssigkeit enthält, stammt von Paschen[2]), der flüssiges Wasser und Dampf von 100°C in Absorption und Knallgas in Emission untersuchte. Er fand folgende Banden:

Knallgas	1,419 μ	1,885 μ	2,813 μ,
Dampf	—	—	2,661 μ,
Flüssiges Wasser . .	1,513 μ	2,055 μ	2,916 μ.

Paschen hebt hervor, daß die langwelligen Maxima mit steigender Temperatur nach größeren Wellenlängen rückten und die Banden des flüssigen Wassers stark und oft unsymetrisch verbreitet waren. Einen Vergleich zwischen der Größe der Absorption in flüssigem Wasser und Dampf zieht Paschen nicht.

Seitdem sind keine systematischen Vergleiche zwischen Dampf und Flüssigkeit mehr angestellt worden. Es sind wohl noch mehrfach Substanzen in beiden Aggregatzuständen untersucht worden, aber dann von verschiedenen Autoren. Infolge der zwischen den einzelnen Arbeiten auftretenden Abweichungen in den Wellenlängenangaben ist es dann nicht möglich, ein zuverlässiges Urteil über das Bestehen von Verschiebungen zwischen den Banden der Flüssigkeiten und Gase zu fällen. Auch in quantitativer Hinsicht geben diese Messungen kein richtiges Bild, selbst wenn man von der Verschiedenheit der untersuchten Schichtdicken absieht, denn die wechselnden Versuchsbedingungen der einzelnen Autoren verhindern einen genauen Vergleich.

---

[1]) W. W. Coblentz, Investigations of infra-red spectra, S. 49. Washington 1905.
[2]) F. Paschen Wied. Ann. **51**, 1, 1894 und ebenda **58**, 334, 1894.

8. Die Absorption von Benzol, Chloroform und Wasser sind in Fig. 2 bis 4 dargestellt, wobei die ausgezogenen Linien die Absorptionskoeffizienten der Flüssigkeiten und die gestrichelten die der gleichen Schichtdicke des gesättigten Dampfes darstellen. Die Kurven sind für einen Gehalt von 1 Mol pro Liter und gleiche Schichtdicken in beiden Aggregatzuständen berechnet.

Allen untersuchten Stoffen ist gemeinsam, daß bei den kurzen Wellenlängen die Absorption des Dampfes viel kräftiger ist als die der Flüssigkeit. Mit zunehmenden Wellenlängen dagegen kehrt sich das

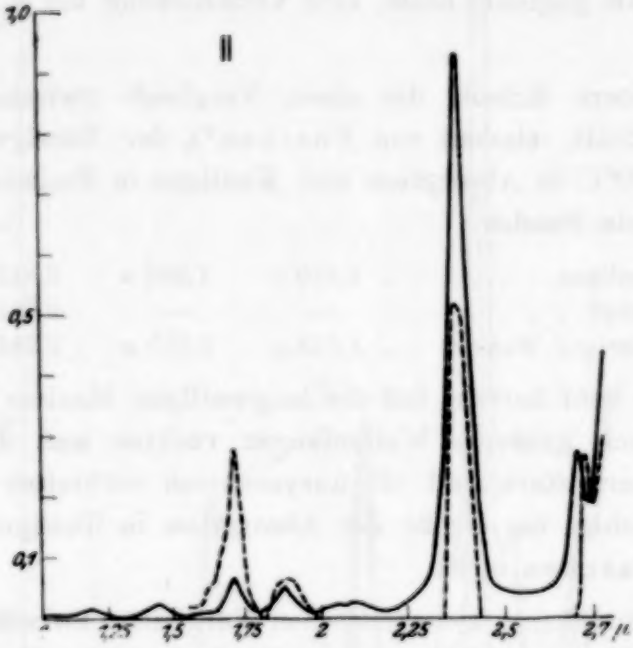


Fig. 4. Absorption von Chloroform und Chloroformdampf. Konzentration 1 Mol pro Liter. Schichtdicke 1 cm. Die gestrichelte Kurve stellt den Dampf dar.

Bild um. Die Stelle, von wo ab die Absorption des Dampfes gegen die der Flüssigkeit zurückbleibt, liegt bei Benzol und Chloroform ungefähr gleich, nämlich bei etwa 2 μ, bei Wasser liegt sie erheblich früher, nämlich bei etwa 1,5 μ. Die der Wasserdampfbande bei 2,618 μ entsprechende Flüssigkeitsbande ließ sich nicht mehr nachweisen, da die dünnste untersuchte Schichtdicke bereits bei 2,55 μ keine nachweisbare Strahlungsenergie mehr hindurchließ, doch ist auf Grund der früher von anderen Autoren ausgeführten Untersuchungen über die Absorption des Wassers als sicher anzunehmen, daß auch bei dieser Bande die Absorption des Dampfes erheblich gegen die der Flüssigkeit zurückbleibt.

Bei dem Vergleich der Lage der Dampfbanden mit denen der Flüssigkeit zeigten sich kleine Verschiebungen, für die sich keine bestimmte Regel aufstellen ließ. Näheres ergibt sich aus Tabelle 9.

Tabelle 9. Verschiebung der Maxima.

Benzol.

Flüssig	1,688	2,188	2,486	2,720
Dampfförmig . . .	1,710	2,180	2,480	2,715
Verschiebung . . .	− 0,022	+ 0,008	+ 0,006	+ 0,005

Chloroform.

Flüssig	1,72	1,885	2,388	2,66
Dampfförmig . . .	1,72	1,900	2,380	2,685
Verschiebung . . .	0,00	− 0,015	+ 0,008	− 0,025

Wasser.

			Nach Paschen
Flüssig	1,475	1,970	2,916
Dampfförmig	1,404	1,885	2,661
Verschiebung	+ 0,071	+ 0,085	+ 0,255

Die Verschiebungen sind für Benzol und Chloroform sehr gering und bewegen sich in der Größenordnung der Spaltweite, die in Wellenlängen ausgedrückt, in dem fraglichen Bereich von 0,024 μ bei 1,25 μ auf 0,015 μ bei 2,5 μ abnahm. Zudem wechselt das Vorzeichen der Verschiebung. Der Abstand der Meßpunkte betrug an den fraglichen Stellen die Hälfte der Spaltbreite. Im Gegensatz zu Benzol und Chloroform ist bei dem Wasser die Verschiebung sehr wesentlich und nimmt mit steigenden Wellenlängen zu.

Schließlich wäre noch der kontinuierliche Untergrund zu erwähnen, der bei den Flüssigkeiten stets vorhanden ist und der mit wachsenden Wellenlängen an Stärke zunimmt. Derselbe ist bei den Dämpfen nur an wenigen Stellen nachweisbar und dürfte auch dort nur auf ungenügende Auflösung zurückzuführen sein.

Nun erhebt sich noch die Frage, ob die Abweichungen zwischen Flüssigkeit- und Dampfspektrum dadurch wesentlich beeinflußt wurden, daß sich die Dämpfe auf höherer Temperatur befanden als die Flüssigkeiten. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich. Denn aus den älteren

Untersuchungen über den Temperatureinfluß folgt, daß eine Erhöhung der Temperatur in erster Linie eine Verbreiterung der Banden bewirkt, und die neueren amerikanischen Untersuchungen über die Absorption von Salzsäuregas bei hohen und tiefen Temperaturen zeigen, daß bei Erhöhung der Temperatur die Zahl der nachweisbaren Feinstrukturkomponenten zunimmt und außerdem die Maxima der Intensität in beiden Zweigen von den mittleren mehr nach den äußeren Komponenten wandern. Hierdurch würde aber bei meinen Kurven lediglich eine überaus geringe Verbreiterung der Dampfbanden bewirkt werden.

Zur Messung der Gitterenergie von Kristallen[1]).

Von **Walter Wessel** in Göttingen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 11. November 1924.)

Man kann aus den Ionen-Partialdrucken im Dampfe eines Salzes auf seine Gitterenergie schließen. Es sind elektrostatische Messungen solcher Drucke an Atomstrahlen gesättigten Dampfes erwünscht. — Nach Darlegung des Gedankenganges wird der Verlauf der Rechnung erläutert, die die Gitterenergie aus den Partialdrucken zu gewinnen gestattet, und die im wesentlichen in der Auflösung eines Systems von thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen (Massenwirkungsgesetz) besteht. Für einwertige Salze werden die im übrigen allgemein gehaltenen Formeln explizite angegeben; zur Übersicht sind auch die theoretischen Dampfdruck- und Sättigungsstromkurven für Kochsalz gezeichnet. Man kann in einfachen Fällen sämtliche Konstanten bis auf Schmelz- und Verdampfungswärme eliminieren.

Die Gitterenergie von Kristallen, für die die Bornsche Theorie Werte berechnet, ließ sich bisher empirisch nur durch Kreisprozesse ermitteln. Bei der großen Rolle, die diese Konstanten für die Theorie der Kristalle spielen, war ein etwas direkteres Meßverfahren erwünscht, und wir wollen, eine Überlegung von Born und Franck verfolgend[2]), ein solches auseinandersetzen.

Erhitzt man in einem geschlossenen Ofen ein Salz, so stellt sich ein nur von der Temperatur abhängiger Gleichgewichtsdruck des Dampfes ein. Dieser Dampf besteht hauptsächlich aus Molekülen; zum Teil sind die Moleküle aber weiter in Ionen zerfallen; zwischen allen Teilen besteht ein chemisches Gleichgewicht, das nur von der Temperatur abhängt. Man kann die Gleichgewichtsdrucke numerisch vorausberechnen, wenn man die verschiedenen Umwandlungsenergien und die chemischen Konstanten kennt. Für die letzteren haben Born und Heisenberg neulich eine Reihe von noch ausstehenden Daten berechnet[3]); die Umwandlungsenergien sind meistens mit einiger Genauigkeit bekannt. Kann man umgekehrt einen von den Partialdrucken der Reaktionsteilnehmer direkt messen, so kann man eine von den Umwandlungsenergien berechnen, z. B. die Gitterenergie. Der dahinführende Weg ist bei binären Salzen

---

[1]) Nach der Göttinger Dissertation. Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft zu Hamburg am 21. Juni 1924.

[2]) Der Verfasser dankt den Herren Prof. Born und Prof. Franck sehr für diese Anregung und weitere Auskünfte!

[3]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23** 388, 1924.

in einigen Fällen äußerst kurz; um ihn aufzuzeigen und um allgemeinere Fälle zu umfassen, müssen wir aber etwas weiter ausholen.

Was die Messung der Partialdrucke betrifft, so kommt wohl nur eine elektrostatische Messung der Ionendichte in Frage. Wir stellen uns dabei vor, daß das Salz in einem geschlossenen Ofen erhitzt und ein aus diesem austretender Atomstrahl analysiert wird. Aus diesem wären zunächst durch Gegenspannungen die negativen Teile zu entfernen, da solche auch vom Ofen ausgesandt werden und nicht zur Messung dienen können; der Rest wäre einer magnetischen Massenbestimmung zu unterwerfen und die Dichte der positiven Salzionen zu messen.

Ungesättigte Salzdämpfe wurden schon auf Ionen untersucht von G. C. Schmidt[1]) und seinen Schülern[2]). Es zeigte sich dabei, daß zahlreiche Salze, namentlich Halogenverbindungen der zweiwertigen Metalle bei Temperaturen bis zu 450° in der Tat positive Metallionen (laut e/m-Bestimmung) aussenden, während die Alkalihalogenide bei diesen Temperaturen noch inaktiv sind. Bis zu denselben Hitzegraden — die nicht überschritten wurden, um nicht die Elektronenemission der Unterlage anzuregen — ließen sich keine negativen Ionen beobachten, was auf die Bildung langsam wandernder, großer Komplexe zurückgeführt wird. Für unsere Zwecke ließen sich diese Versuche auswerten, wenn der Sättigungsstrom der positiven Ionen pro Einheit der Oberfläche, von dem sich durch eine Formel der Gastheorie auf den Partialdruck im Gleichgewicht schließen läßt, gemessen werden könnte — was in der Undefiniertheit der Oberfläche im festen Zustande und an der Kondensation und Wiederverdampfung an der Meßplatte technische Schwierigkeiten finden wird. Versuche an gesättigten Dämpfen sind im Göttinger Institut in Aussicht genommen.

Die Partialdrucke gehorchen dem Massenwirkungsgesetz, d. h. sie bestimmen sich aus einer Anzahl von thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen und von „Atominvarianten", die die Konstanz der materiellen Partikel ausdrücken[3]). Man kann dieses System auf verschiedene Weise ansetzen; wir wollen einem bestimmten Schema folgen, das die Auflösung erleichtert, und gleich allgemein vorgehen.

Man denke sich die dissoziierende Verbindung auf dem kürzesten Wege in die Bestandteile abgebaut, die in der Reaktion nicht weiter

[1]) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **75**, 337, 1924; daselbst s. Zitate früherer Arbeiten.

[2]) O. Gossmann, ZS. f. Phys. **22**, 273, 1924; Th. Volmer, ebenda **26**, 285, 1924.

[3]) Siehe z. B. M. Planck, Thermodynamik, § 247.

gespalten auftreten („Elemente"), und denke sich alle zusammengesetzten Partikel („Komposita") daraus stufenweise synthetisch entstanden. Stufenweise bedeutet, es soll jeweils Zerfall nur in bzw. Synthese nur aus zwei Partikelsorten stattfinden. (Über eine bestimmte Schwierigkeit dieses Verfahrens siehe weiter unten.) In den r Abbaustufen, die die $r+1$ Elemente erzeugen, treten $2r+1$ Partikelsorten auf, für die r Gleichgewichtsbedingungen und $r+1$ voneinander unabhängige Atominvarianten gelten. Sind noch s Synthesen nötig, um weitere s im Gleichgewicht auftretende Teile zu bilden, so treten deren s Gleichgewichtsbedingungen dazu, so daß man im ganzen $2r+s+1$ Gleichungen für ebensoviel Unbekannte hat (wir bezeichnen die Drucke mit p, die Drucke der Elemente mit p^0):

$$\left.\begin{aligned} \frac{p_2 p_3}{p_1} &= K_1, \ \ldots, \ \frac{p_r^0 p_{r+1}^0}{p_j} = K_r, \\ \frac{p_i^0 p_k^0}{p_{j+1}} &= K_{r+1}, \ \ldots, \ \frac{p_l p_m}{p_{r+s}}{}^{1}) = K_{r+s} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

($r+s$ Gleichungen),

$$\left.\begin{aligned} \mu_1^{(1)} p_1 + \mu_2^{(1)} p_2 + \cdots + \mu_{r+s}^{(1)} p_{r+s} + p_1^0 + 0 + \cdots + 0 &= \mu_1^{(1)} p_a \\ \mu_1^{(2)} p_1 + \mu_2^{(2)} p_2 + \cdots + \mu_{r+s}^{(2)} p_{r+s} + 0 + p_2^0 + \cdots + 0 &= \mu_1^{(2)} p_a \\ \vdots \qquad\qquad & \vdots \\ \mu_1^{(r+1)} p_1 + \mu_2^{(r+1)} p_2 + \cdots + \mu_{r+s}^{(r+1)} p_{r+s} + 0 + 0 + \cdots + p_{r+1}^0 &= \mu_1^{(r+1)} p_a \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

($r+1$ Gleichungen).

Die μ sind ganze, positive Zahlen oder Null.

Die Atominvarianten enthalten noch den Anfangsdruck p_a; man hat daher die Bedingung

$$\sum_i p_i = p \quad (p \text{ Gleichgewichtsdruck})$$

hinzuzufügen.

Man kann nun aus den Gleichgewichtsbedingungen die $r+s$ Komposita ganz durch Produkte von Elementen und Gleichgewichtskonstanten darstellen, indem man einfach mit p_j anfangend weiter substituiert:

$$\left.\begin{aligned} p_\lambda &= H_\lambda \ldots H \ p_r^0 \ldots p_Q^0, \\ H_\lambda &= 1/K_\lambda, \\ \lambda &= 1, 2, \ldots, r+s. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Trägt man diese in die $r+1$ Atominvarianten und in $\sum_i p_i = p$ ein, so erhält man $r+2$ bzw. nach Elimination von p_a wieder $r+1$

[1]) Die syntheti chen Verbindungen brauchen nicht alle aus Elementen zu entstehen.

ganze, rationale Funktionen der Elemente allein, ohne Hauptnennerbildung und unabhängig von s.

Bei einem eineinwertigen Salze MX (M Metall, X Säurerest) treten z. B. nach diesem Schema folgende Spaltungen

$MX = M^+ + X^-$ — [Gitterenergie — (Schmelz- und Verdampfungswärme)]

$X^- = X + e$[1]) — Elektronenaffinität

und folgende Synthesen auf

$$M^+ + e = M + \text{Ionisierungsarbeit},$$
$$2X = X_2 + \text{Dissoziierungsarbeit}.$$

Die Gleichungen (1), (2), (3) würden also lauten

$$\left.\begin{aligned} \frac{p_{M^+}p_{X^-}}{p_{MX}} &= K_1 \ldots \frac{p_X p_e}{p_{X^-}} = K_2, \\ \frac{p_{M^+}p_e}{p_M} &= K_3 \ldots, \frac{p_X p_X}{p_{X_2}} = K_4. \end{aligned}\right\} \quad (1')$$

$$\left.\begin{aligned} p_{MX} + p_M + p_{M^+} &= p_a \text{ (Konstanz der } M^+\text{-Partikel)} \\ p_{MX} + p_{X^-} + p_M + p_e &= p_a \text{ (} \quad \text{ } \quad \text{ } e \quad \text{ } \text{)} \\ p_{MX} + p_{X^-} + 2p_{X_2} + p_X &= p_a \text{ (} \quad \text{ } \quad \text{ } X \quad \text{ } \text{)} \end{aligned}\right\} \quad (2')$$

$$\left.\begin{aligned} p_{X_2} &= H_4 p_X^2, \\ p_M &= H_3 p_{M^+} p_e, \\ p_{X^-} &= H_2 p_X p_e, \\ p_{MX} &= H_1 H_2 p_{M^+} p_X p_e. \end{aligned}\right\} \quad (3')$$

Wesentlich ist, daß in (2) die Koeffizienten von p_1 ($= p_{MX}$, Partialdruck der Moleküle im Gleichgewicht) und von p_a (Anfangsdruck) übereinstimmen; sie zählen ja einfach das Vorkommen des Elementes, für das die Invariante gebildet wurde, im Molekül. Eliminiert man p_a, so fällt also p_1 zwangläufig zugleich heraus. Nun ist p_1 der einzige von H_1 ($= 1/K_1$) abhängige Partialdruck [vgl. (3)], d. h. H_1 fällt auch heraus. Man braucht also nur die Reaktion, bei der die Gitterenergie aufzuwenden ist, in (1) als erste zu nehmen, um zu erreichen, daß das System ganzer, rationaler Funktionen der Elemente allein

$$G_\lambda(p_1^0, \ldots, p_{r+1}^0) = 0,$$
$$\lambda = 1, 2, \ldots, r+1,$$

das früher abgeleitet war, bis auf die Gleichung $\sum p_i = p$ von der unbekannten Konstanten H_1 frei wird. Hat man aber einen der Partialdrucke p^0 durch Messung bestimmt, so ist das System G_λ ohne diese Gleichung vollständig. — Bei der Auflösung von G_λ haben dann alle

[1]) e = Elektron.

die Vereinfachungen einzutreten, die sich aus der verschiedenen Größenordnung der einzelnen Koeffizienten ergeben. Die Konstante H_1 ist dann, streng genommen, aus $\sum p_i = p$ zu berechnen, wenn man nicht $p_1 = p$ setzen und H_1 aus

$$p_1 = p = H_1 \dots H_\mu p_\nu^0 \dots p_\varrho^0$$

gewinnen kann.

Diese Reduktion läßt sich aus Gründen der Meßmethodik nicht ganz so glatt durchführen, wenn Molekülionen auftreten. Zerfällt z. B. HgJ_2 in $(HgJ_2)^+$ und ein Elektron, so kann man direkt (durch Elektronenstoßversuche) bloß die Energie der unmittelbaren Trennung messen, während wir für unser Verfahren die Energie irgend einer synthetischen Reaktion, z. B. $Hg^+ + 2\,J = (HgJ_2)^+$ kennen müßten. Um diese aus der Trennungsarbeit zu berechnen, brauchte man aber wieder die Gitterenergie oder einen äquivalenten Kreisprozeß. Wir verfahren darum so: Molekülionen werden nicht synthetisch hergestellt, sondern so, wie sie wirklich entstehen, also z. B.

$$\frac{p_{(HgJ_2)^+} p_e}{p_{(HgJ_2)}} = \text{bekannte Konstante.}$$

Es wäre dann an sich möglich, das System G_λ wieder in Strenge abzuleiten. Man hätte nur den Moleküldruck p_1 (also oben p_{HgJ_2}) neben den Drucken p^0 einzuführen und dementsprechend zu den Atominvarianten noch die Gleichung $\sum p_i = p$ hinzuzufügen, in der man p_1 stehen läßt; aus diesen Gleichungen wäre p_1, weil nur linear vorkommend, rational zu eliminieren usw. Wenn sich aber der Moleküldruck p_1 von dem Gleichgewichtsdruck hinreichend wenig unterscheidet, hindert nach der Elimination von p_a nichts, in den Atominvarianten die Partialdrucke der Molekülionen durch p statt durch p_1 auszudrücken, da die Differenz dieser Größen nicht mehr auftritt, und danach genau wie oben zu verfahren. Die Partialdrucke der Molekülionen drücken sich freilich durch Quotienten der Elemente aus, so daß sich der Rang der Gleichungen G_λ durch Fortschaffen der Nenner erhöht.

Für eineinwertige Salze erhalten wir unter Fortführung der oben begonnenen Rechnung folgende Schlußformeln neben (3′):

$$\left.\begin{aligned} p_{M^+} &= \frac{p_e}{\eta}(H_2 p_e + 1), \\ p_X &= \frac{p_e}{\eta}(H_3 p_e + 1), \\ \eta &= 1 - H_2 H_3 p_e^2. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

$$\sum_{i=0}^{5} a_{i_0} p_e^i = 0. \tag{5}$$

Die a_{i0} sind die nur von Gesamtdruck und Temperatur abhängigen Zahlenkoeffizienten

$$\left.\begin{aligned} a_{50} &= H_1 H_2^2 H_3 - H_2^2 H_3^2, \\ a_{40} &= H_1 H_2 (H_2 + H_3) - 2 H_2^2 H_3 - 2 H_3^2 H_2 - H_2^2 H_3^2 p, \\ a_{30} &= H_1 H_2 - 2 H_2 H_3, \\ a_{20} &= 2 (H_2 + H_3) + 2 H_2 H_3 p, \\ a_{10} &= 3, \\ a_{00} &= -p. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Hat man p_{M^+} gemessen, so kennt man p_e aus (4) und kann damit alle H außer H_1 berechnen; diese Konstante und damit die Gitterenergie folgt aus der Gl. (5), die in H_1 linear ist. Wir werden nachher zeigen, daß sich diese Rechnung in vielen Fällen außerordentlich vereinfacht.

Die Konstanten $H = 1/K$ sind nach der bekannten Formel

$$\ln K = -\sum_i \nu_i \frac{U_i}{RT} + \sum_i \nu_i \frac{C_{p_i}}{R} \cdot \ln T + \sum_i \nu_i i_i \quad (7)$$

zu berechnen; für U ist die betreffende Umwandlungsenergie (vgl. S. 220), für C_{p_i} die spezifischen Wärmen, für i_i die chemischen Konstanten zu nehmen. Werte der Trägheitsmomente und Kernschwingungsfrequenzen für einige Moleküle, die in i und C_p eingehen, siehe bei Born und Heisenberg, l. c.; über bekannte Umwandlungswärmen siehe Landolt-Börnstein, 5. Aufl. Wir berechnen für Kochsalz unter Zugrundelegung der Daten

	NaCl	Na^+ (Na)	Cl^- (Cl)	e
U in kcal	$U = 181$ $S = 7{,}22$ $V = 45{,}5$	$I = 117$	$E = 89{,}3$	
C_p/R	$9/2 + 0{,}5$ [1])	5/2	5/2	5/2
i	10,79	14,87	15,53	$-1{,}10$

(U Gitterenergie, S Schmelzwärme, V Verdampfungswärme, I Ionisierungsarbeit, E Elektronenaffinität)

und von Dampfdruckmessungen Bodensteins, die ebenfalls bei Landolt-Börnstein zu finden sind, die nachstehenden Kurven (Fig. 1 u. 2).

Die Gleichungen (4) und (5) in der angegebenen Gestalt zu benutzen, würde nicht nur sehr umständlich, sondern auch sehr nachteilig für die Genauigkeit der Messung sein, da viel zu viel empirische, ungenau bekannte Konstanten in sie eingehen; man wird diese viel lieber durch

[1]) $\simeq \frac{h\nu}{KT}$.

Messungen bei mehreren Temperaturen eliminieren. Wir machen nun folgende Betrachtungen: In den Formeln (6) übertreffen in a_{40}, a_{20}, a_{00} die Glieder mit p, da H von der Dimension p^{-1} ist, die übrigen um einen Faktor H. Da die H sehr große Zahlen sind, auch bei höheren Temperaturen, deren Unterschiede in der Größenordnung immer noch klein gegen diese selbst sind, und da p in dyn/cm² bei den geeigneten

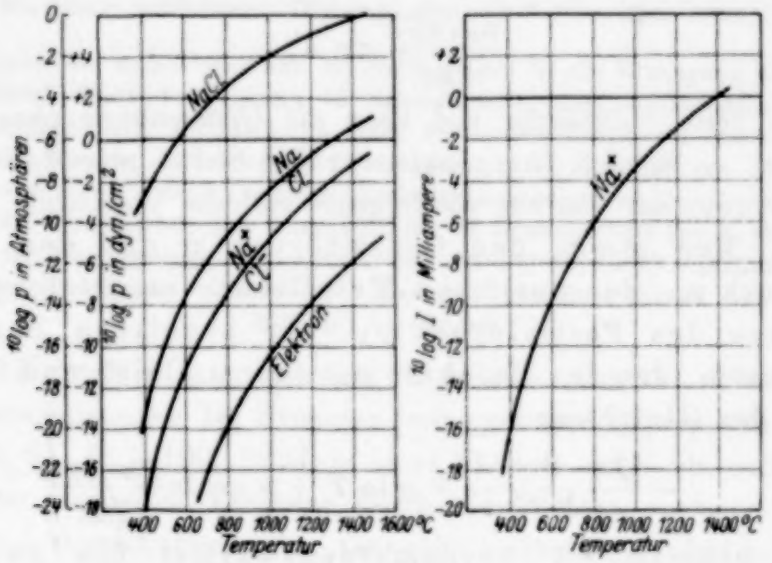


Fig. 1.

Fig. 2.

Der Molekül-Dampfdruck ist vom Gesamtdruck nicht merklich verschieden; über die Gleichheit der Ionendrucke siehe das folgende. In Fig. 2 ist der zu erwartende positive Ionenstrom pro Einheit der Ofenöffnung dargestellt.

Temperaturen ebenfalls groß gegen 1 ist, bedeutet das regelmäßig einen Unterschied um mehr als eine Größenklasse. Die Gl. (5) kann man daher mit großer Näherung durch

$$-H_2^2 H_3^2 p_e^3 + 2 H_2 H_3 p_e - p_e^1 = 0,$$

$$p_e = \frac{1}{\sqrt{H_2 H_3}} = \sqrt{K_2 K_3} \tag{8}$$

ersetzen. Wie man η in (4) zu berechnen hat, brauchen wir hier nicht zu erörtern. Formel (8) bedeutet nämlich nach (1′):

$$\frac{p_X}{p_{X^-}} \sim \frac{p_M}{p_{M^+}}. \tag{9}$$

Da ferner

$$H_2 p_e = \frac{p_{X^-}}{p_X}$$

$$H_3 p_e = \frac{p_M}{p_{M^+}},$$

folgt aus (4):

$$p_{X^-} + p_X = p_{M^+} + p_M. \tag{10}$$

Aus (9) und (10) folgt aber

$$p_{X^-} \simeq p_M$$
$$p_{X^-} \simeq p_{M^+}.$$

Da man endlich mit einigen Ausnahmefällen den Gleichgewichtsdruck mit dem Moleküldampfdruck identifizieren kann (vgl. z. B. Fig. 1), kennt man, wenn man p_{M^+} gemessen hat, in der Gleichung

$$\frac{p_{M^+} p_{X^-}}{p_{MX}} = K_1$$

die linke Seite vollständig und kann die Gitterenergie ohne weiteres berechnen. — Speziell für eineinwertige Salze, die dem Schema S. 220 folgen, hat man also die folgende einfache Vorschrift:

> Man messe den Gesamtdruck p und den Partialdruck p_{M^+} der positiven Metallionen im Gleichgewicht, setze den Partialdruck p_{X^-} der negativen Säureionen diesem, den der Moleküle p_{MX} jenem gleich und berechne in der Gleichung
>
> $$-\frac{U - S - V}{RT} + a \ln T + b = \ln \frac{p_{M^+} p_{X^-}}{p_{MX}}$$
>
> (S Schmelz-, V Verdampfungswärme) die zwei Konstanten a und b und die Gitterenergie U durch Messungen bei drei Temperaturen.

Wir haben noch zwei Einwände rechnerisch verfolgt, die sich gegen die Anwendbarkeit des Verfahrens erheben lassen, nämlich ob 1. ein Überschuß von Elektronen, wie ihn der Ofen zu liefern vermag, oder 2. die elektrische Energie der Ionen das Gleichgewicht merklich zu verschieben imstande sind. Es zeigte sich, daß diese Einflüsse nicht gefürchtet und daher hier nicht weiter erörtert zu werden brauchen.

Zur Geschichte der Erzeugung gerader und gebrochener Relativfrequenzen mit Eisendrosseln ohne Vormagnetisierung.

Von **Leo Kasarnowski** in Berlin-Halensee.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 7. November 1924.)

Die Möglichkeit der Entstehung und die Bedingungen für die Erzeugung doppelter Frequenz durch Selbsterregung in Eisendrosseln ohne Gleichstromvormagnetisierung ist zuerst von M. Osnos in einer Patentanmeldung vom Jahre 1918 angegeben. Unabhängig davon wurde die tatsächliche Entstehung von allgemein geraden Harmonischen unter erwähnten Verhältnissen zuerst von Leo Kasarnowski im Jahre 1921 beobachtet, und dann 1922/23, in Gemeinschaft mit M. Osnos und S. Reiter im Maschinensender-Laboratorium der Telefunken-Gesellschaft zur betriebsmäßigen Erzeugung beträchtlicher Energien (bis über 80 kW Hochfrequenzleistung) verwendet.

Herr Kurt Heegner erwähnt in seinem Aufsatz „Über Selbsterregungserscheinungen bei Systemen mit gestörter Superposition“ (ZS. f. Phys. **29**, 21, 91—109, 1924) in einer Fußnote auf S. 98, daß die Erzeugung der doppelten Frequenz durch einen nicht vormagnetisierten Kern „im Laboratorium der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie seit längerer Zeit bekannt“ sei.

Hierzu sei ergänzend folgendes mitgeteilt: Das Auftreten von geraden Harmonischen in Eisendrosseln ohne Gleichstrommagnetisierung wurde

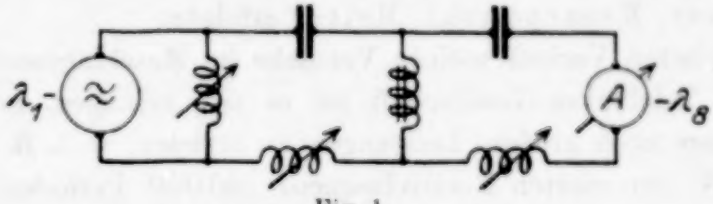


Fig. 1.

zuerst von mir im Maschinensender-Laboratorium der Telefunken-Gesellschaft im Juni 1921 bei meinen Versuchen über Frequenz-Vervielfachung in einer Stufe mit gesättigten Eisendrosseln ohne Gleichstromerregung beobachtet. Am 29. Juni 1921 habe ich einen Kurzschlußstrom von 22 Amp. und 80000 Perioden — es war die achte Harmonische der Maschinengrundfrequenz 10000 — in folgender Schaltung (Fig. 1) Grafen Arco und Dr. Mayer vorgeführt, ohne jedoch für diese Erscheinung größeres Interesse wecken zu können, bis es meinem Kollegen, Sergius Reiter, am 1. November desselben Jahres gelang, die so erzeugten geraden Harmonischen zur Abgabe von meßbarer Leistung zu zwingen.

In einer Mitteilung an die Direktion vom 10. November 1921 wurde berichtet, daß die Leistung und der Wirkungsgrad ungefähr dieselben waren, wie bei der Erzeugung von ungeraden Harmonischen, und daß eine Aufnahme in Geltow für die sechste Oberwelle folgende Ergebnisse gezeigt hat:

λ_6 . . . . . 10 Parallelohm
λ_5 . . . . . 300 „
λ_4 . . . . . 500 „

Kurze Zeit nachher, am 14. Dezember 1921, konnte Herr M. Osnos, der Leiter des Maschinensender-Laboratoriums, bei Frequenzsteigerungsversuchen das Auftreten verschiedener nicht vielfacher Harmonischen beobachten, die sich als die 11., 13. und 15. Oberwelle einer Grundwelle von 3 . 30 km (die Maschinenfrequenz betrug 10000 Perioden) nachweisen ließen. In einer Mitteilung an die Direktion vom 19. Dezember 1921, in der über diese Entdeckung ausführlich berichtet wurde, führte Herr M. Osnos das Entstehen dieser gebrochenen Harmonischen (die er mit dem Namen „Quasi-Harmonische" belegte) und der geraden Harmonischen ausdrücklich auf Selbsterregungserscheinungen unter bestimmten Kopplungs-, Dämpfungs- und Abstimmverhältnissen zurück. Die damals erzielten Leistungen der geraden und Quasi-Harmonischen betrugen ungefähr 4 bis 5 kW.

Diese Ergebnisse und Erkenntnisse führten dann zu einer Patentanmeldung der Telefunken-Gesellschaft in Deutschland vom 12. Januar 1922 sowie Ende 1922 zu einer Anmeldung in Amerika, die auf die Namen Osnos, Kasarnowski, Reiter erfolgte.

Im weiteren Verlauf meiner Versuche im Maschinensender-Laboratorium der Telefunken-Gesellschaft ist es mir gelungen, mit derselben 20 kW-Anlage noch größere Leistungen zu erzielen, so z. B. am 30. Juli 1922 10 kW der vierten Relativfrequenz (40000 Perioden) bei einem Gesamtwirkungsgrade von etwa 31 Proz., am 24. Oktober 1922 7 kW der sechsten Relativfrequenz bei einem Gesamtwirkungsgrade von etwa 22 Proz. und am 20. November 1922 9 kW der 13/3 Relativfrequenz bei einem Gesamtwirkungsgrade von etwa 26 Proz.

Die oben angeführten Tatsachen waren allen in Betracht kommenden Herren bekannt, und übrigens von M. Osnos Professor Vallauri anläßlich des Besuches einer italienischen Kommission am 6. September 1922 ausführlich vorgetragen.

Meine Arbeiten mit gesättigten Eisendrosseln auf diesem Gebiete haben dann einen gewissen Abschluß gefunden durch Versuche mit einer 130 kW-Anlage, wobei ich am 19. März 1923 im Werner-Werk eine reine

Wattleistung von 88 kW der vierten Relativfrequenz (bei einer Grundfrequenz von 7250 Perioden) erzielen konnte. Am 20. März 1923 wurde dieser Versuch im Beisein von Grafen Arco und Dr. Mayer wiederholt.

Zum Schluß möchte ich nicht unerwähnt lassen, daß — wie ich nachträglich erfahren habe — die Frequenzverdopplung mit Eisendrosseln ohne Gleichstromvormagnetisierung, lediglich durch Selbsterregung von M. Osnos in einer noch schwebenden Patentanmeldung vom 16. September 1918 auf die Namen Ziehl-Abegg Elektrizitätsgesellschaft Berlin-Weissensee und M. Osnos ausführlich beschrieben ist.

Berlin-Halensee, 4. November 1924, Joachim-Friedrichstraße 7.

Newtonsche Mechanik und Lichtquanten.

Von **K. Schaposchnikow** in Iwanowo-Wosnessensk.

(Eingegangen am 3. November 1924.)

Aus der Newtonschen Mechanik in Verbindung mit dem Trägheitsprinzip der Energie ergibt sich auf Grund der Hypothese des rotierenden Lichtquantes, daß der Querschnitt des Quantes gleich $\frac{\lambda^2}{2\pi}$ ist und daß das von einer zirkularpolarisierten Welle in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit getragene Impulsmoment gleich $\frac{U_0\lambda}{2\pi}$ ist. Aus letzterem folgt, wie bekannt, die Auswahlregel für die Kreisbahnen. Außerdem erklärt die Theorie den Sinn der Wellenlänge, der in der modernen Quantenlehre noch im Dunkeln steht, und macht die Größe des Impulses $\frac{h\nu}{c}$ ganz evident.

Wie bekannt, ist es vom Standpunkt der Relativmechanik unmöglich, an die Lichtquantentheorie heranzutreten, da die Energie und Bewegungsgröße des mit Lichtgeschwindigkeit sich bewegenden Quantes gemäß dieser Mechanik einen unendlich großen Wert bekommen. Man kann sich auf den Boden der elektromagnetischen Mechanik stellen, aber ich glaube nicht, daß dieser Weg weite Perspektiven eröffnen würde. Allerdings erklärt die Lehre von der elektromagnetischen Bewegungsgröße, weshalb das Lichtquant von der Energie $h\nu$ die Bewegungsgröße $h\nu/c$ besitzt. Dennoch wird aber wohl kaum diese formelle Lehre in der Lage sein, den über die physikalische Natur des Lichtquantes herrschenden Schleier zu lüften. In dieser Beziehung, scheint mir, ist es wohl interessanter, die klassische Mechanik in Verbindung mit dem Trägheitsprinzip der Energie anzuwenden.

Nach diesem Prinzip muß das Lichtquant von der Energie $h\nu$ eine Masse $h\nu/c^2$ haben. Gemäß der klassischen Mechanik ist die kinetische Energie der translatorischen Bewegung des Quantes gleich

$$\frac{h\nu}{c^2}\cdot\frac{c^2}{2}=\frac{h\nu}{2}. \tag{1}$$

die Bewegungsgröße desselben:

$$\frac{h\nu}{c^2}\cdot c=\frac{h\nu}{c}.$$

Der Ausdruck (1) zeigt, daß die kinetische Energie der translatorischen Bewegung der Hälfte der gesamten Energie des Quantes gleich ist. Wo befindet sich nun die andere Hälfte?

Im Zusammenhange mit dieser Frage erinnere ich mich an eine Idee, die von H. Busch[1]) aus folgendem Anlasse ausgesprochen wurde: Planck[2]) zeigte, daß man nach der Newtonschen Emissionstheorie einen doppelten Wert für den Lichtdruck erhält im Vergleich zu dem, der sich aus der elektromagnetischen Theorie ergibt. Busch befreite die Theorie von Newton von dem Widerspruche, indem er annahm, daß das Newtonsche Quant sich rotatorisch um die Achse bewegt, die parallel zur Richtung der translatorischen Bewegung verläuft, wobei die Energie dieser Rotation der der translatorischen Bewegung gleich ist. Die Anwendung dieser Idee in der modernen Lichtquantentheorie führt, wie ich weiter zeigen werde, zu einigen interessanten Resultaten.

Stellen wir uns ein Lichtquant in Form eines Zylinders dar und nehmen wir an, daß der Radius des Querschnittes r sei. Das Trägheitsmoment solch eines Quantes ist dann:

$$J = \frac{h\nu}{c^2} \cdot \frac{r^2}{2},$$

die kinetische Energie der rotatorischen Bewegung:

$$\frac{J\omega^2}{2} = \frac{\pi^2 h\nu r^2}{T^2 c^2},$$

wo ω die Winkelgeschwindigkeit und T die Periode der Rotation sind. Gemäß oben Gesagtem bekommen wir:

$$\frac{\pi^2 h\nu r^2}{T^2 c^2} = \frac{h\nu}{2}.$$

Angenommen, es sei $cT = \lambda$, d. h. gleich der Wellenlänge, so folgt daraus:

$$r^2 = \frac{\lambda^2}{2\pi^2}. \tag{2}$$

Der Querschnitt des Quantes ist, wie wir sehen:

$$q = \frac{\lambda^2}{2\pi}.$$

Ornstein und Burger[3]) gelangen bei der Betrachtung der Bedingungen des stationären Zustandes der zusammenstoßenden Quanten und Elektronen zu folgendem Ausdruck:

$$q = \alpha\lambda^2,$$

---

[1]) H. Busch, Phys. ZS. **15**, 457, 1914.
[2]) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung S. 56—58, 1906.
[3]) W. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **20**, 345, 1924.

wo α ein Proportionalitätsfaktor ist. Marx[1]) findet:

$$q = \frac{3}{4\pi}\lambda^2.$$

Doch kann der Proportionalitätsfaktor dieses Ausdruckes kein endgültiger sein, da Marx von der ersten Bohrschen Theorie widersprechenden Annahmen ausgeht (Ausstrahlung des oszillierenden Elektrons). Wir sehen nun, daß die erwähnten Autoren, deren Methoden von der unserigen sich grundsätzlich unterscheiden, gleichfalls Proportionalität zwischen q und λ^2 feststellen.

In Verbindung mit (2) bekommt man für das Trägheitsmoment folgenden Ausdruck:

$$J = \frac{h\nu}{c^2}\cdot\frac{\lambda^2}{4\pi^2} = \frac{h\lambda}{4\pi^2 c},$$

und für das Impulsmoment:

$$J\omega = \frac{h\nu\lambda}{2\pi c} = \frac{h}{2\pi}. \tag{3}$$

Gesetzt, in der Volumeneinheit befänden sich N Lichtquanten. Dann werden im Zylinder, dessen Grundfläche 1 cm² und Höhe c ist, Nc Quanten enthalten sein. Das Impulsmoment eines solchen Volumens, oder mit anderen Worten das von einer zirkularpolarisierten Welle in der Zeiteinheit durch die Querschnitteinheit getragene Impulsmoment ist:

$$\frac{h\nu\lambda}{2\pi c}\cdot Nc = \frac{(h\nu N)\lambda}{2\pi} = \frac{u_0\lambda}{2\pi},$$

wo u_0 die Energiedichte der zirkularpolarisierten Welle bedeutet. Diese Größe wurde zuerst von Poynting[2]) gegeben.

Jetzt ist es klar, daß aus unserer Theorie und nämlich aus (3) auch die Auswahlregel für die Kreisbahnen folgen muß.

Iwanowo-Wosnessensk (Rußland), Polytechn. Inst., Oktober 1924.

---

[1]) Erich Marx, ebenda **27**, 248, 1924.
[2]) J. H. Poynting, Proc. Roy. Soc. (A) **82**, 565, 1909.

Molekulare Lichtzerstreuung in Flüssigkeiten.

Von **Richard Gans** in La Plata.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 18. November 1924.)

Die Depolarisation der molekularen Lichtzerstreuung wird an 20 reinen Flüssigkeiten gemessen (Tabelle 1) und an Stoffen, deren Molekeln keine permanenten Momente haben, in guter Übereinstimmung mit dem aus der Kerr-Konstante errechneten Werte gefunden (Tabelle 2). Die relativen Intensitäten der Tyndallstrahlung bei verschiedenen Substanzen stimmen der Größenordnung nach mit den experimentellen Ergebnissen überein (Tabelle 3).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Messung des Depolarisationsgrades Δ' des von den Molekeln reiner Flüssigkeiten zerstreuten Lichts, weil diese Konstante eine charakteristische Größe jeder Substanz ist.

Die Versuchsanordnung unterscheidet sich im Prinzip nicht von der früher benutzten[1]), ist aber in einigen Einzelheiten verbessert worden.

Der Metallkasten (Fig. 1), in dem sich der Glasballon mit der zu beobachtenden Flüssigkeit befand, war größer gewählt worden (9×9 cm Grundfläche, 14,5 cm Höhe) und hatte drei seitliche Ansatzrohre T_1,

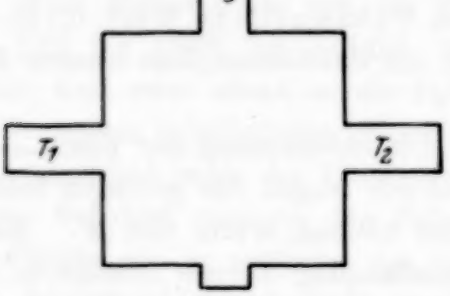


Fig. 1.

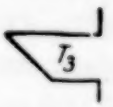


Fig. 2.

T_2, T_3, die, ebenso wie der Kasten selbst, innen geschwärzt waren. T_1 und T_2 waren durch ebene Glasplatten abgeschlossen und dienten zum Ein- und Austritt der Sonnenstrahlen. T_3 war durch eine schräge geschwärzte Metallplatte abgeschlossen, so wie Fig. 2 es in Seitenansicht zeigt, und diente als schwarzer Hintergrund. Auf diese Weise wird falsches Licht vollkommener als früher vermieden, was besonders für die Beobachtung von Flüssigkeiten schwacher Lichtzerstreuung von Wichtigkeit ist.

[1]) R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 384, 1923.

Ferner haben wir bei allen Messungen in den Primärstrahlengang ein Nicolsches Prisma mit vertikaler Schwingungsebene eingeschaltet, um uns von der Elliptizität des an den Cölostatenspiegeln reflektierten Lichts unabhängig zu machen. Wir haben also Δ für polarisiertes Licht gemessen und daraus Δ' für natürliches Licht mittels der Formel

$$\Delta' = \frac{2\Delta}{1+\Delta}$$

berechnet.

Δ bedeutet das Intensitätsverhältnis des horizontal und vertikal schwingenden Tyndall-Lichts.

Jeder Zahlenwert ist das Mittel aus 10 voneinander unabhängigen Ablesungen, und häufig haben wir die Messungen nach einigen Tagen wiederholt, nachdem die ganze Anordnung neu justiert war.

Die Flüssigkeiten wurden wie früher dreimal überdestilliert und der Ballon mit ihnen ausgewaschen.

In der folgenden Tabelle finden sich außer unseren Ergebnissen analoge Beobachtungen von Martin[1]), Martin und Lehrman[2]), Cabannes[3]) und Raman und Rao[4]).

Bemerkungen.

Nr. 1. Tetrachlorkohlenstoff. Der in der Tabelle angegebene Wert ist das Mittel aus drei Beobachtungsreihen mit den Resultaten 0,0459; 0,0419; 0,0485. Der Cabannessche Wert 0,135 sowie der von Raman und Rao 0,110 ist mit der Genauigkeit unserer Messsungen unverträglich.

Nr. 2 bis 6. Alkohole. Die Bestimmung der Konstanten für die Alkohole ist verhältnismäßig schwer wegen der geringen Intensität des zerstreuten Lichts und wegen der kleinen Werte von Δ'. Mit Hinsicht darauf scheint mir die Übereinstimmung unserer Resultate mit denen Martins und Martin und Lehrmans bei den ersten vier Alkoholen einigermaßen befriedigend, trotzdem die Unterschiede größer als meine Fehlergrenzen sind. Mein Resultat für n-Propyl-Alkohol z. B. ist der Mittelwert aus drei Beobachtungsreihen, die 0,0777; 0,0773; 0,0802 gaben; das für i-Butyl-Alkohol ist der Mittelwert aus zwei Beobachtungsreihen, die 0,0929 und 0,1042 gaben. Dagegen ist die Abweichung

---

[1]) W. H. Martin, Journ. phys. chem. **24**, 478, 1920.
[2]) W. H. Martin und S. Lehrman, ebenda **26**, 75, 1922.
[3]) J. Cabannes, Journ. de phys. (6) **3**, 429, 1922.
[4]) C. V. Raman und K. S. Rao, Phil. Mag. **45**, 632, 1923.

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	rot	orange	grün	blau-grün	blau	weiß	Martin	Martin u. Lehrman	Cabannes	Raman u. Rao
1	Tetrachlorkohlenstoff . .	—	—	—	—	—	0,0454	—	—	0,135	0,110
2	Methylalkohol .	—	—	—	—	—	0,0625	0,070	—	—	0,151
3	Äthylalkohol . .	—	—	—	—	—	0,0654	0,071	0,078	—	0,130
4	Normaler Propylalkohol . . .	—	—	—	—	—	0,0784	—	0,085	—	—
5	Iso-Butylalkohol	—	—	—	—	—	0,0986	—	0,085	—	—
6	Amylalkohol . .	—	—	0,319	—	0,333	—	—	0,090	—	—
7	Äthyläther . . .	—	—	—	—	—	0,0887	0,093	0,10	—	0,083
8	Ameisensäure . .	—	—	—	—	—	0,140	—	—	—	—
9	Aceton	—	—	—	—	—	0,170	—	—	—	—
10	Chloroform . . .	0,226	0,231	0,218	0,224	0,227	0,238	—	—	—	0,150
11	Essigsäure . . .	—	0,439	0,444	—	—	0,439	—	—	—	—
12	Benzol	0,444	—	0,460	0,454	0,449	0,445	0,54	0,484	0,45	0,398
13	Toluol	0,507	—	0,528	0,507	0,503	0,507	0,54	0,490	—	0,400
14	m-Xylol	0,532	—	0,537	0,546	—	0,533	—	0,525	—	—
15	p-Xylol	0,583	—	0,597	0,577	—	0,577	—		—	—
16	Chlorbenzol . .	0,589	0,565	0,581	0,582	—	0,579	0,52	0,539	—	—
17	Brombenzol . .	0,622	0,624	0,633	0,628	0,617	0,618	—	—	—	—
18	Nitrobenzol . .	0,745	—	0,792	0,753	—	0,733	—	—	—	—
19	Schwefelkohlenstoff	0,637	—	—	—	0,642	0,640	0,70	0,71	0,72[1])	0,70
20	Wasser	0,135	0,121	0,117	0,117	0,168	0,120	0,067	—	0,05	0,125

meiner Messungen von der Martin und Lehrmans beim Amylalkohol sehr groß. Mein Material war von der Firma Merck, hat einen Siedepunkt von 129 bis 132°, ist gelblich und fluoresziert grün. Es ist optisch aktiv, und zwar dreht es die Polarisationsebene nach links um 0,936° pro Dezimeter Schichtlänge. Nach der Destillation ist die Substanz völlig farblos und hat unter der Einwirkung blauen Lichts fleischfarbene Fluoreszenz. Schaltet man in den Sekundärstrahlengang ein doppelbrechendes Prisma ein, so erscheint das vertikal schwingende Feld weinfarbig, das horizontal schwingende orange. Beobachtung mit einem geradsichtigen Prisma zeigt, daß das horizontal schwingende Licht Rot, Gelb, Grün und Blau enthält, die blauen Strahlen aber nur sehr schwach, während das vertikal schwingende Licht dieselben Farben enthält, aber sehr viel mehr blaues Licht. Daraus können wir schließen, daß das Sekundärlicht eine Mischung natürlichen Fluoreszenzlichtes und von den Molekeln zerstreuten Tyndall-Lichts ist, welches vorwiegend vertikal schwingt.

Um uns von der Fluoreszenz unabhängig zu machen, haben wir im Grünen gemessen, indem wir in den Primärstrahlengang ein grünes

[1]) Rot 0,66; blau 0,80.

Farbfilter eingeschaltet haben, denn dadurch wurde die Fluoreszenz nicht erregt. Ferner haben wir primär und sekundär ein blaues Farbfilter zur Messung in dieser Farbe benutzt. Da Martin und Lehrman die Fluoreszenz nicht erwähnen, scheint es, daß unsere Differenzen sich durch die Verschiedenheit unseres Materials erklären [1]).

Nr. 8. Ameisensäure. Dieselbe war 25proz. Meiner Messung schreibe ich keine große Sicherheit zu, denn man sah bei Beleuchtung mit Sonnenlicht oder dem Bogen mit bloßem Auge in der Flüssigkeit viele außerordentlich kleine stark szintillierende Teilchen, die sich vielleicht durch die Löslichkeit des Glases gebildet haben.

Nr. 9. Aceton. Das Resultat ist der Mittelwert aus zwei Meßreihen, die genau den gleichen Wert 0,170 gaben.

Nr. 10. Chloroform. Hier ist das zerstreute Licht schon so intensiv, daß man es mittels Farbfilter spektral zerlegen kann, doch ist die Abhängigkeit des Effekts von der Wellenlänge nicht sehr groß.

Nr. 11. Essigsäure. Um Spuren von Wasser zu vermeiden, habe ich den Merckschen Eisessig rekristallisiert. Da der Schmelzpunkt 16,6° ist, habe ich bei 17,5° und 30° beobachtet, um zu sehen, ob in der Nähe des Gefrierpunktes etwas Besonderes passiert. Das war nicht der Fall; es ergab sich genau der gleiche Wert. Zwei Beobachtungsreihen an verschiedenen Tagen, und zwar nach Neujustierung des Strahlengangs ergaben die folgenden Werte:

Licht	Δ'	Δ'	Mittel
Weiß	0,442	0,436	0,439
Orange	0,436	0,442	0,439
Grün	0,440	0,448	0,444

Nr. 12. Benzol. Martin und Lehrman erhalten mit ihrer verbesserten Versuchsanordnung 0,484, während Martin 0,54 gemessen hatte. Jener Wert nähert sich schon mehr unserem Resultat 0,445, das fast gleich dem Cabannesschen 0,45 ist und in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der Kerrkonstante berechneten 0,44 [2]).

[1]) Die von mir benutzte Substanz ist, wie ich nachträglich erfuhr, eine Mischung von rechts und links drehendem Amylalkohol, also eigentlich zur Messung nicht recht geeignet. Immerhin ist es ganz interessant, daß die Molekeln einer fluoreszierenden Substanz das einfallende Licht nicht ganz verarbeiten können: ein Teil geht einfach hindurch, ein Teil wird ohne Wellenlängenänderung zerstreut, ein Teil wird in Licht anderer Farbe verwandelt.

[2]) Siehe R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 379, 1923.

Nr. 13. Toluol. Auch hier ist die Übereinstimmung mit Martin und Lehrman zufriedenstellend, ausgezeichnet auch die mit dem aus der Kerrkonstante berechneten Wert 0,505 (beobachtet 0,507). Dieser Berechnung lagen folgende Daten zugrunde. W. Schmidt[1]) gibt für die Kerrkonstante des Toluols 24 an. Das ist ein relativer Wert für $\lambda = 580\ m\mu$, wenn man die Konstante für CS_2 gleich 100 setzt. Da aber für diese Wellenlänge nach Lyon[2]) die Kerrkonstante $B = 3{,}30 \cdot 10^{-7}$ ist, so berechnet sich für Toluol $B = 0{,}792 \cdot 10^{-7}$. Ferner ist der Brechungsexponent $\nu = 1{,}500$, die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 2{,}400$[3]) und die Kompressibilität $\beta = 77{,}8 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{dyn/cm^2}$ nach Pagliani und Palazzo[4]).

Nr. 14 bis 15. Xylol. Zwischen m-Xylol und p-Xylol ist ein merklicher Unterschied. o-Xylol stand mir leider nicht zur Verfügung. Martin und Lehrman geben an, daß sie an einer Mischung der Xylole gemessen haben. Der berechnete Wert $\Delta' = 0{,}514$ stimmt mit dem beobachteten $\Delta' = 0{,}533$ recht gut überein. Die Berechnung erfolgte auf Grund folgender Daten. $B = 0{,}785 \cdot 10^{-7}$; $\nu = 1{,}498$; $\varepsilon = 2{,}394$; $\beta = 74{,}1 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{dyn/cm^2}$, die wir denselben Autoren entlehnt haben, wie die auf Toluol bezüglichen Zahlen.

Nr. 17. Brombenzol. Die Resultate sind die Mittelwerte folgender beiden an verschiedenen Tagen ausgeführten Meßreihen:

Lichtsorte	Δ'	Δ'	Mittel
Weiß . . .	0,625	0,612	0,618
Rot	0,623	0,621	0,622
Orange . . .	0,628	6,620	0,624
Grün	0,636	0,631	0,633
Blaugrün . .	0,625	0,631	0,628
Blau	0,617	—	0,617

Nr. 18. Nitrobenzol. Dieser Körper hat unter allen von uns beobachteten Substanzen die größte Depolarisation.

Nr. 19. Schwefelkohlenstoff. Die Resultate sind unserer früheren Arbeit[5]) entnommen. Wir halten an unserem Werte 0,640 fest, trotzdem alle anderen Autoren größere Werte gefunden haben. CS_2 zersetzt sich nämlich unter dem Einfluß des Lichts, und zwar besonder-

[1]) W. Schmidt, Ann. d. Phys. (4) **7**, 170, 1902.
[2]) N. Lyon, Ann. d. Phys. (4) **46**, 764, 1915.
[3]) H. Isnardi, ZS. f. Phys. **9**, 153, 1922.
[4]) Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 99.
[5]) R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 387, 1923.

des blauen Lichts. Es bilden sich suspendierte Schwefelteilchen, die das Licht stärker depolarisieren als die reine Flüssigkeit. Deshalb haben wir die Flüssigkeit vor der Destillation mit Quecksilber geschüttelt und unmittelbar nach der Destillation gemessen, indem wir die Substanz nur für Augenblicke dem Licht aussetzten. Wie man aus der Fußnote 1 zur Tabelle 1 sieht, findet Cabannes für rotes Licht 0,66, was sich unserem Resultat 0,64 schon sehr viel mehr nähert, für blaues 0,80. Er schreibt das einer starken Dispersion zu, die nach unseren Beobachtungen nicht existiert, so daß wir annehmen, Cabannes habe seine Substanz bei Benutzung eines Rotfilters im Primärstrahlengang weniger den chemisch wirksamen Strahlen ausgesetzt und dadurch die Flüssigkeit frei von Schwefelteilchen erhalten. Der aus der Kerrkonstante berechnete Wert 0,65 stimmt mit unseren Messungen ausgezeichnet überein.

Nr. 20. Wasser. Unsere Ergebnisse, die der vorigen Veröffentlichung entnommen sind, weichen beträchtlich von denen Martins und Cabannes' ab. Es ist möglich, daß unsere größeren Werte sich durch die Löslichkeit des Glases der uns zur Verfügung stehenden Ballone erklärt. Immerhin beachte man die in folgender Tabelle zum Ausdruck kommende Übereinstimmung zwischen unseren und Ramans[1]) Zahlen,

Lichtsorte	Δ'	
	Gans	Raman
Rot	0,135	0,132
Orange . . .	0,121	—
Gelb . . .	—	0,103
Grün	0,117	0,115
Blaugrün . .	0,117	—
Blau	0,168	0,153
Violett . . .	—	0,217

trotz der verschiedenen Reinigungsmethoden, die von uns und dem indischen Physiker angewandt worden sind.

Erst die Wiederholung der Messungen in einem Quarzballon wird ganz einwandfreie Resultate geben.

Wir stellen noch einmal die aus der Kerrkonstante berechneten[2]) und die beobachteten Werte von Δ' zusammen.

Martin und Lehrman (l. c.) haben die Intensität des zerstreuten Lichtes in relativem Maße gemessen, indem sie sich auf Benzol als Einheit bezogen haben. Da nun für die Intensität i der seitlichen

[1]) C. V. Raman, Molecular diffraction of light, Calcutta 1922, S. 55.
[2]) R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 368, 1923, Formel (61).

Strahlung eines Volumens V, das von der Primärintensität J_0 beleuchtet ist, die folgende Formel gilt:

$$i = \frac{\pi^2 R T J_0 V}{18 \lambda_0^4 r^2 N_0} \beta (\nu^2 - 1)^2 (\nu^2 + 2)^2 \frac{1 + \Delta'}{1 - \frac{7}{6}\Delta'}, \qquad (1)$$

(r Abstand, β Kompressibilität, ν Brechungsexponent, Δ' Depolarisationsgrad, R univ. Gaskonstante, N_0 Avogadrosche Zahl, λ_0 Wellenlänge

Tabelle 2.

	$\Delta'_{beob.}$	$\Delta'_{ber.}$
Benzol	0,445	0,438
Schwefelkohlenstoff	0,640	0,654
Toluol	0,507	0,505
m-Xylol	0,533	0,514

im Vakuum, T abs. Temperatur), so haben wir i/i_{Benzol} für $\lambda = 434\,\mu\mu$ berechnet und mit den Beobachtungen verglichen. Es ergibt sich

Tabelle 3.

Substanz	i (bezogen auf C_6H_6)		
	ber.	beob. Martin	beob. M. u. L.
Benzol	1,00	1,00	1,00
Toluol	1,17	1,10	1,14
m-Xylol	1,39	—	1,26
p-Xylol	1,55	—	
Chlorbenzol	1,59	1,67	1,46
Methylalkohol	0,137	0,176	0,191
Äthylalkohol	0,179	0,198	0,200
n-Propylalkohol	0,178	—	0,260
i-Butylalkohol	0,205	—	0,280
Wasser	0,067	0,066	0,068
Schwefelkohlenstoff	4,97	—	4,55
Äthyläther	0,272	0,260	0,355

Wenn auch bei einigen Stoffen die Übereinstimmung noch zu wünschen übrig läßt, so ist sie bei anderen doch recht gut.

Ferner folgt aus (1) $\frac{i r^2}{J_0 V}$ in absolutem Maße. Martin und Lehrman (l. c.) haben an Äther für $\lambda = 435{,}8\,m\mu$ diesen Wert photometrisch bestimmt und $0{,}92 \cdot 10^{-5}$ gefunden, während die Rechnung $1{,}47 \cdot 10^{-5}$ ergibt. In Anbetracht der Schwierigkeit der Messung können wir wenigstens sagen, daß die Größenordnung der nach (1) berechneten absoluten Intensitäten des zerstreuten Lichts richtig ist.

Die Formel (1) ergibt sich bekanntlich aus der Schwankungstheorie. Hätten wir die Gleichung nach der molekularen Theorie abgeleitet, indem wir die Zerstreuung an einer Molekel berechnet und dann mit der Anzahl der im Volumen V befindlichen Teilchen multipliziert hätten, so hätten wir eine analoge Formel wie (1) erhalten, nur stände in ihr $\frac{M}{\varrho}$ anstatt $RT\beta$ (M Molekulargewicht, ϱ Dichte). Diese Formel gilt für ideale Gase und Dämpfe, denn bei ihnen ist $\frac{M}{\varrho} = RT\frac{\partial \log \varrho}{\partial p}$, aber keineswegs für Flüssigkeiten, denn für Äther z. B. ist $\frac{M}{\varrho}$ 23,3 mal größer als $RT\beta$, d. h. flüssiger Äther zerstreut das Licht, auf dieselbe Teilchenzahl oder Dichte bezogen, 25 mal weniger als dampfförmiger.

Die molekulare Theorie versagt also bei Flüssigkeiten vollständig. Sie tut es noch mehr, wenn wir den Einfluß der Molekularfelder berücksichtigen, die bei der dichten Lagerung der Teilchen in Flüssigkeiten nicht vernachlässigt werden dürfen [1]).

Das ist für das Folgende von Wichtigkeit. Die Depolarisation des Lichts in Flüssigkeiten ist im allgemeinen sehr viel größer als in ihren Dämpfen, wie die folgende Tabelle zeigt, in der sich Δ' auf die Flüssigkeit nach unseren Messungen, Δ'_0 auf ihren Dampf nach den Beobachtungen von Baron Strutt bezieht.

Tabelle 4.

	Δ'	Δ'_0	$s \cdot 10^8$ in cm
Schwefelkohlenstoff . . .	0,640	0,12	2,20
Benzol	0,445	0,06	2,34
Tetrachlorkohlenstoff . . .	0,0454	0,035	7,20
Äther	0,0887	0,03	3,49

Nun hat Teófilo Isnardi [2]) durch Beobachtungen an nicht metallischen kolloidalen Lösungen festgestellt, daß der Depolarisationsgrad vom Abstand der Teilchen abhängt, und das veranlaßte mich [3]), diese Erscheinung durch den wechselseitigen Einfluß der Teilchen nach der Theorie des molekularen Feldes zu erklären. Es ergab sich

$$\frac{\Theta' - \Theta'_0}{1 + \frac{5}{3}\Theta'} = \frac{8\pi N}{15 s^3}(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2), \qquad (2)$$

[1]) Vgl. R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 358, 1923. Auch die absoluten Messungen von Raman und Rao, Phil. Mag. **45**, 637, 1923, stimmen der Größenordnung nach mit (1) überein.

[2]) T. Isnardi, Ann. d. Phys. (4) **62**, 573, 1920.

[3]) R. Gans, Ann. d. Phys. (4) **62**, 331, 1920.

wo

$$\Theta'_0 = \frac{(g_1-g_2)^2+(g_2-g_3)^2+(g_3-g_1)^2}{(g_1+g_2)^2+(g_2+g_3)^2+(g_3+g_1)^2+(g_2g_3+g_3g_1+g_1g_2)}. \quad (3)$$

Hier bedeutet $\Theta' = \frac{\Delta'}{1-\Delta'}$; $\Theta'_0 = \frac{\Delta'_0}{1-\Delta'_0}$; g_1, g_2, g_3 sind die Konstanten der quasielastischen Bindung, N die in der Volumeinheit befindliche Teilchenzahl und s der Teilchendurchmesser. Ferner gilt

$$\frac{\nu^2-1}{\nu^2+2} = \frac{4\pi N}{9}(g_1+g_2+g_3). \quad (4)$$

Wendet man diese Beziehungen auf eine reine Flüssigkeit an, so gilt $N = N_0 \varrho M$, und man erhält für den Molekulardurchmesser s durch Elimination der g aus (2), (3) und (4)

$$s^3 = \frac{27}{10\pi N_0}\left(\frac{\nu^2-1}{\nu^2+2}\right)^2 \frac{M}{\varrho}\,\frac{1+\frac{5}{3}\Theta'}{\Theta'-\Theta'_0}\,\frac{2+3\Theta'_0}{6-\Theta'_0}. \quad (5)$$

Auf diese Weise hat Cabannes[1]) Molekulardurchmesser ermittelt. Wir haben in der letzten Kolumne der Tabelle 4 die von uns aus unseren Δ'-Werten berechneten s zusammengestellt. Die Größenordnung ist die der kinetischen Gastheorie; im Falle von Äther stimmt der Wert $3{,}49 \cdot 10^{-8}$ cm sogar ausgezeichnet mit dem von Héctor Isnardi[2]) aus dem Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstante ermittelten Werte $s = 3{,}43 \cdot 10^{-8}$ cm überein.

Trotzdem also die relativen Werte der diffusen Strahlung und damit die Depolarisationsgrade bei Berücksichtigung der Wechselwirkungen unter den Teilchen nach der Molekulartheorie richtig herauskommen, scheint mir das Verfahren Cabannes' doch unerlaubt zu sein, da, wie wir gesehen haben, die absoluten Strahlungswerte so viel zu groß (bei Äther z. B. 23 mal) werden. Deshalb halten wir bei Flüssigkeiten die Schwankungstheorie für die gegebene Grundlage.

La Plata, 14. Oktober 1924, Instituto de Física.

---

[1]) J. Cabannes, Journ. de phys. (6) **3**, 429, 1922.
[2]) H. Isnardi, ZS. f. Phys. **9**, 165, 1922.

Die Hydratation der Ionen.

Von **A. Gyemant** in Berlin.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 18. November 1924.)

Ableitung der Hydratationswärme der Ionen in Abhängigkeit vom Ionenradius auf Grund der kinetischen Theorie der elektrischen Polarisation.

§ 1. Das Problem der Ionenhydratation hat von verschiedenen Seiten aus eine Bedeutung. Verschiedene Erscheinungen sind auf sie zurückgeführt worden. Ohne auf dieselben einzugehen, seien nur die neuesten Arbeiten genannt, welche die Wichtigkeit der Wechselwirkung zwischen Ion und Lösungsmittel dartun.

Die scheinbare Abweichung der Alkalimetalle bei der Anwendung der Stokesschen Gleichung für die elektrische Wanderungsgeschwindigkeit, daß nämlich bei Einsetzung der Ionenradien in diese Gleichung viel zu große Beweglichkeiten herauskommen, ist von Born[1]) und Lorenz[2]) durch die „elektrodynamische Wanderung" erklärt worden, welche eben jene Wechselwirkung zwischen Ion und Lösungsmittel berücksichtigt. Die daraus zu errechnenden „scheinbaren" Radien, welche naturgemäß größer sind als die wahren Radien, in die Stokessche Gleichung eingesetzt, ergeben dann die richtigen Werte für die Ionenbeweglichkeit.

Fajans[3]) hat in Anlehnung an Arbeiten von Born und Landé[4]) die Lösungswärme der Elektrolyte in zwei Teile zerlegt. Der erste Teil besteht in der Zerlegung des Kristalls in Einzelionen im Vakuum, der zweite im Hereinbringen dieser Ionen in das Lösungsmittel. Der erste Anteil kann nach der Gitterpotentialtheorie von Born errechnet werden, subtrahiert man ihn aus der thermochemisch meßbaren Gesamtenergieänderung, so erhält man die „Hydratationswärme", welche sich für Elektrolyte additiv aus den entsprechenden Werten für die Ionen zusammensetzt. Dieser zweite Anteil ist für große Verdünnungen identisch mit der Bindungswärme der Wassermolekeln seitens der Ionen, nur für hohe Konzentrationen wird ein gewisser Betrag zur gegenseitigen elektrischen Energie der Ionen verwendet.

---

[1]) Born, ZS. f. Phys. **1**, 221, 1920.
[2]) Lorenz, ZS. f. Elektrochem. **26**, 424, 1920.
[3]) Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 549, 709, 1919.
[4]) Born und Landé, ebenda **20**, 187, 1918.

Eine dritte Erscheinung ist die Erhöhung der Oberflächenspannung des Wassers durch Salze und die durch sie bewirkte Potentialdifferenz der Lösung gegen die Gasphase. Neuere Arbeiten von Frumkin[1]) haben das Interesse erneut auf dieses Gebiet gelenkt. Eine theoretische Bearbeitung desselben steht noch aus, sie wird sich auf die verschiedenen Hydratationswärmen der Ionen stützen müssen; auf ihrer Grundlage wird sich sowohl die Gesamtenergieänderung pro Oberflächeneinheit (Erhöhung der Oberflächenspannung), wie die Größe der ausgebildeten Potentialdifferenz ermitteln lassen.

Diese wenigen Proben mögen genügen. Sie werden meine Absicht, auf die theoretische Ableitung der Hydratationsarbeit kurz einzugehen, rechtfertigen. Das Wesen der Erscheinung ist ja äußerst einfach und schon lange von den verschiedensten Autoren richtig als eine Polarisation des Wassers gedeutet worden. Mathematisch hat diesen Gedanken Born[2]) festgelegt. Seine Angaben beziehen sich auf den Fall, daß das Wasser als ein homogenes Medium von bestimmter Dielektrizitätskonstante aufgefaßt werden kann. Dies ist aber eine nicht ganz zulässige Annahme. Eine genauere Theorie muß das Wasser diskontinuierlich auffassen und somit auf die kinetische Deutung der Polarisation zurückgreifen. Es wird sich zeigen lassen, daß die vereinfachte Darstellung bis zu, je nach der Ionenwertigkeit, 6 bis $10 \cdot 10^{-8}$ cm Ionenradius zulässig wäre, darunter jedoch abgeändert werden muß. Da die Radien der Ionen bis etwa $1 \cdot 10^{-8}$ cm heruntergehen, so ist die Notwendigkeit dieser Erweiterung klar.

§ 2. Es frägt sich zunächst, welche kinetische Theorie der elektrischen Polarisation der Betrachtung zugrunde gelegt werden soll. Es sind bisher zwei Vorstellungen in diesem Zusammenhange verwertet worden: die Einstellung schon vorhandener Dipolmomente in das elektrische Feld und die Erzeugung neuer Momente durch eine Deformation der Molekel. Das Wahrscheinlichste ist, wie es auch Debye[3]) annimmt, daß beide Ursachen zusammenwirken. Da die Elektrisierungszahl gemäß der ersten Vorstellung umgekehrt proportional der absoluten Temperatur, gemäß der zweiten dagegen temperaturunabhängig ist, so konnte Debye durch Anpassung der Konstanten an die experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit den Anteil beider Ursachen quantitativ festlegen.

---

[1]) Frumkin, ZS. f. phys. Chem. **109**, 34, 1924.
[2]) Born, ZS. f. Phys. **1**, 45, 1920.
[3]) Debye, Phys. ZS. **13**, 97, 1912.

Nun habe ich in dieser Mitteilung zunächst eine Vereinfachung eingeführt, die natürlich unter Umständen durch eine kompliziertere Darstellung ersetzt werden kann, und zwar gehe ich allein von der Vorstellung schon vorhandener Dipolmomente aus, ohne gleichzeitig eine elastische Polarisierbarkeit der Molekeln zu berücksichtigen. Diese Vereinfachung dürfte durch folgende Umstände ihre Berechtigung finden.

a) Wasser gehört zu den wenigen flüssigen Stoffen, welche aus zwei sonst verhältnismäßig selbständigen Ionen aufgebaut sind. Dieser Umstand macht es an und für sich wahrscheinlich und diese Ansicht ist auch ganz allgemein, daß es ein hohes vorgebildetes Dipolmoment besitzt. Daneben wird eine Deformation der Molekeln zwar vorhanden sein, aber sicher keine ausschlaggebende Rolle spielen.

b) Eine verhältnismäßig einfache Behandlung dieser zweiten Art von Polarisation ist nur für kleinere Feldstärken möglich, wobei man die Polarisationselektronen als quasielastisch gebunden betrachten kann. Dies ist jedoch bei höheren Feldstärken, wie wir sie eben in dieser Arbeit berücksichtigen wollen, nicht mehr zulässig, die zurückziehende Kraft nimmt dann mit höheren Potenzen der Elongation zu. Man müßte also besondere Ansätze machen und würde sich so ziemlich vom sicheren Boden entfernen. Dies ist jedoch nicht der Fall, wenn man sich allein auf die Richtung der präformierten Dipole beschränkt. Diese Erscheinung läßt sich durch statistische Betrachtungen mit ziemlicher Sicherheit auf beliebig hohe Feldstärken ausdehnen und führt bekanntlich zu der Langevinschen Funktion. Deshalb ziehen wir es vor, nur diesen letzteren Umstand zu berücksichtigen.

c) Aber nicht nur das. Man kann vielmehr behaupten, daß durch diese Betrachtung die Verhältnisse nicht nur einfach, sondern auch richtig wiedergegeben werden. Ich möchte diese Behauptung an einem nicht streng zu unserem eigentlichen Thema gehörigen Gegenstand beweisen, und zwar verfahre ich folgendermaßen. Es wird zunächst für die Oberflächenspannung auf Grund der obigen vereinfachten Darstellung ein Ausdruck abgeleitet, mit dessen Hilfe das Dipolmoment des Wassers errechnet wird. Sodann wird auf derselben Grundlage das Moment aus der Dielektrizitätskonstante ermittelt. Beide Werte stehen, wie wir sehen werden, der Größenordnung nach in guter Übereinstimmung: ein Beweis für die Berechtigung unserer Darstellung.

Die Oberflächenspannung als Energie pro Oberflächeneinheit rührt daher, daß die in der Nähe der Oberfläche befindlichen Molekeln sozusagen „ungesättigte Valenzen“ besitzen und auf diese Weise ein

Energieplus gegenüber dem Flüssigkeitsinnern darstellen. Nimmt man an, daß die Energie der Gewichtseinheit Flüssigkeit, welche sich in der Entfernung r von einer zweiten Gewichtseinheit befindet, $-\frac{k}{r^n}$ beträgt (eine Annahme, die nachträglich verifiziert wird), so läßt sich dieses Plus leicht berechnen. Man braucht nur das Potential einer ebenen Scheibe von unendlicher Ausdehnung und der Dicke dx zu ermitteln, welche um x vom Aufpunkt entfernt ist. Bildet man um die Projektion des Aufpunktes konzentrische Ringe vom Radius ϱ, so ist das Volumen eines solchen

$$2\pi\varrho\, d\varrho\, dx$$

und, falls die Entfernung eines Ringpunktes vom Aufpunkt r ist, das vom Ring herrührende Potential

$$-\frac{2\pi\varrho\, d\varrho\, dx c k}{r^n},$$

wenn c die Dichte bezeichnet. Wegen

$$r^2 = \varrho^2 + x^2$$

lautet das Potential

$$-\frac{2\pi\, dr\, dx c k}{r^{n-1}}$$

und das der Scheibe

$$-\int_x^\infty \frac{2\pi\, dx c k}{r^{n-1}}\, dr = -\frac{2\pi\, dx c k}{(n-2)\, x^{n-2}}.$$

Das Potential eines Halbraumes, wenn die Grenzfläche um x vom außerhalb des Halbraumes befindlichen Aufpunkt entfernt ist, beträgt

$$-\int_x^\infty \frac{2\pi c k}{(n-2)\, x^{n-2}}\, dx = -\frac{2\pi c k}{(n-2)(n-3)\, x^{n-3}}.$$

Betrachten wir nun eine unendlich lange Flüssigkeitssäule vom Querschnitt 1 senkrecht zur Oberfläche. Die Entfernung eines Flüssigkeitspunktes von der Oberfläche sei x. Wir berechnen das Potential des fehlenden Halbraumes auf die Säule, dasselbe negativ genommen, gibt die Oberflächenenergie. Bezeichnet jetzt dx die Dicke einer Zylinderscheibe, so hat man zunächst

$$-\int_d^\infty \frac{2\pi c^2 k}{(n-2)(n-3)\, x^{n-3}}\, dx = -\frac{2\pi c^2 k}{(n-2)(n-3)(n-4)\, d^{n-4}}.$$

Als untere Grenze darf man nämlich nicht Null, sondern zunächst nur d, die Entfernung zweier Nachbarmolekeln, einsetzen, da ja eine kleinere Entfernung für x bei dieser Berechnungsart sinnlos wäre. Man muß vielmehr die übriggebliebene Scheibe an der Oberfläche von der Dicke d anders behandeln, und zwar unter Berücksichtigung des Umstandes, daß eine Scheibe auf einen Aufpunkt, für welchen

$$x < d$$

ist, trotzdem immer so wirkt, als ob $x = d$ wäre. Der Beweis dieses Satzes möge hier unterbleiben. Dann wird offenbar das Potential des fehlenden Halbraumes auf die Oberflächenscheibe von der Dicke d

$$-\int_0^d \left(\frac{2\pi c^2 k}{(n-2)(n-3)d^{n-3}} + \frac{2\pi c^2 k(d-x)}{(n-2)d^{n-2}} \right) dx = -\frac{(n-1)\pi c^2 k}{(n-2)(n-3)d^{n-4}}.$$

Dies zum obigen Integral addiert, ergibt für die Oberflächenspannung

$$\gamma = \frac{\pi c^2 k}{(n-4)d^{n-4}}. \tag{1}$$

Daß dieser Ausdruck nur ein angenäherter ist, braucht kaum betont zu werden. Nicht berücksichtigt wurden darin die abstoßenden Kräfte zwischen den Molekeln, eine etwaige chemische Assoziation derselben sowie die abnehmende Dichte der Flüssigkeit in der nächsten Nähe der Oberfläche, wie sie etwa von van der Waals[1]) berücksichtigt wird. Die Ableitung gilt daher, ebenso wie die ähnliche von Debye[2]), nur für Temperaturen, die genügend weit von der kritischen sind, damit der angenommene Sprung der Dichte von c auf Null einigermaßen berechtigt wird.

Der Ausdruck (1) hat zur Voraussetzung, daß das Potential von der Form $-\frac{k}{r^n}$ ist. In einem System von Dipolen ist aber diese Voraussetzung tatsächlich erfüllt. Ist das schon vorhandene Moment einer Molekel m, so ist der zeitliche Mittelwert des Moments der Molekel in Richtung einer Feldstärke $\mathfrak{E}$ gemäß der Langevinschen Gleichung (für nicht zu große Feldstärken):

$$\frac{m^2 N \mathfrak{E}}{3RT}$$

[1]) van der Waals, ZS. f. phys. Chem. **13**, 657, 1894.
[2]) Debye, Phys. ZS. **21**, 178, 1920.

(N = Avogadrosche Zahl; R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur). Die Energieänderung des Dipols beim Hereinbringen in das Feld ist hiermit

$$-\frac{m^2 N \mathfrak{E}^2}{3RT}$$

und dieselbe Größe für die Gewichtseinheit

$$-\frac{m^2 N^2 \mathfrak{E}^2}{3RT\mu}$$

(μ = Molekulargewicht). Es ist also der Mittelwert von $\mathfrak{E}^2$ in einem Aufpunkt zu errechnen. Eine Molekel vom Moment m und in der Entfernung r vom Aufpunkt nimmt durchschnittlich alle möglichen Lagen ein. Ist der Winkel zwischen r und der Dipolachse φ, so ist das Moment in Richtung r: $m\cos\varphi$, das Potential mithin $\frac{m\cos\varphi}{r^2}$, die Kraft:

$$-\frac{2m\cos\varphi}{r^3}$$

und das Feldstärkenquadrat:

$$\frac{4m^2\cos^2\varphi}{r^6}.$$

Der Raumwinkel zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ beträgt $2\pi\sin\varphi\, d\varphi$, die Wahrscheinlichkeit dieser Richtung $\frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2}$. Das von dieser Molekel herrührende mittlere Feldstärkenquadrat ist daher

$$\int_0^\pi \frac{2m^2\cos^2\varphi\sin\varphi\, d\varphi}{r^6} = \frac{4m^2}{3r^6}$$

und dieselbe Größe für die Gewichtseinheit

$$\frac{4m^2 N}{3r^6\mu}.$$

Dies in obigen Ausdruck für die Energie der Gewichtseinheit an Stelle von $\mathfrak{E}^2$ eingesetzt, ergibt für das Potential

$$-\frac{4m^4N^3}{9RT\mu^2r^6},$$

was mit dem allgemeinen Ansatz tatsächlich übereinstimmt, wenn

$$k = \frac{4m^4N^3}{9RT\mu^2} \quad \text{und} \quad n = 6 \tag{2}$$

gesetzt werden.

Aus (1) und (2) ist nun m für Wasser zu berechnen. γ ist 73, $c = 1$, $\mu = 18$ und d aus der Beziehung

$$d = \sqrt[3]{\frac{\mu}{c\,N}}$$

$3{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm. Man hat dann für $m^2 = 1{,}87 \cdot 10^{-36}$, also $m = 1{,}36 \cdot 10^{-18}$.

Jetzt soll m aus der Dielektrizitätskonstante (ε) ermittelt werden. Es gilt einerseits allgemein

$$\mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P} = \varepsilon\,\mathfrak{E}$$

($\mathfrak{P}$ = Polarisation), andererseits

$$\mathfrak{P} = \varkappa\left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi\mathfrak{P}}{3}\right)$$

($\varkappa$ = Elektrisierungszahl). In dieser zweiten Beziehung ist nämlich angenommen, daß außer der Feldstärke ein von den Dipolen selbst herrührendes inneres Feld existiert, dessen Stärke $^1/_2$ der Polarisation gesetzt werden kann (s. Abraham, Theorie der Elektrizität **2**, 242, 1920). Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich

$$\varkappa = \frac{3}{4\pi}\,\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}.$$

Nach der Langevinschen Theorie hat man (für nicht zu große Feldstärken)

$$\varkappa = \frac{m^2 c N^2}{3 R T \mu}.$$

Da für Wasser $\varepsilon = 81$, so ergeben die beiden letzten Gleichungen für $m^2 = 0{,}82 \cdot 10^{-36}$, also $m = 0{,}90 \cdot 10^{-18}$. Wir führen zum Vergleich die Werte für m^2 an, sie verhalten sich nach den beiden Ableitungen ungefähr wie 1 : 2, die Übereinstimmung der Größenordnung ist also recht befriedigend.

Wir werden aber im folgenden nicht etwa mit einem Mittelwert, sondern mit $m = 0{,}90 \cdot 10^{-18}$ rechnen, da die zweite Ableitung viel sicherer erscheint und nicht so viele theoretische Voraussetzungen hat wie die erste. Wir sind auf diesen Vergleich nur eingegangen, um durch die Übereinstimmung der Größenordnung die Darstellung mittels der festen Dipole zu rechtfertigen.

§ 3. Nach diesen Vorbereitungen gehen wir zu unserem eigentlichen Thema über. Es soll demnach die Polarisation in einem diskontinuierlichen Medium, bestehend aus lauter Dipolen vom Moment m, hervorgerufen durch ein Ion von bekannter Ladung und bekanntem Radius, ermittelt werden. Es sei vorausgeschickt, daß für die Abhängig-

keit der Polarisation von der Entfernung vom Ion kein expliziter Ausdruck gefunden werden konnte. Dies ist aber auch nicht notwendig. Durch rechnerische Auswertung des Zusammenhanges ließ sich die Kurve $\mathfrak{P}(r)$ aufzeichnen, und diese Kurve gestattet in sehr einfacher Weise die Ermittlung der Hydratationsarbeit, worauf es eigentlich ankommt. Zur praktischen Ermittlung dieser Arbeit in Abhängigkeit vom Ionenradius und Ionenladung haben wir auf Grund der Kurven einfache angenäherte Formeln aufgestellt. — Der soeben skizzierte Gang der Rechnung sei nun etwas genauer angeführt.

Die Änderung der elektrostatischen Energie eines Ions beim Hereinbringen aus dem Vakuum ins Wasser muß zunächst unabhängig von einer Dielektrizitätskonstante angegeben werden. Denn diese verliert ja bei zu großen Feldern, wo die Polarisation allmählich einem Sättigungswert zustrebt, ihre Bedeutung. Dies geschieht folgenderweise. Herrscht im Vakuum das Feld $\mathfrak{E}$, so ist die Energie der Volumeneinheit

$$\frac{\mathfrak{D}^2}{8\pi}$$

($\mathfrak{D}$ = elektrische Verschiebung). Im Wasser ist die Energie derselben Volumeneinheit

$$\frac{(\mathfrak{D}, \mathfrak{E})}{8\pi}.$$

Also ist die Differenz wegen $\mathfrak{E} = \mathfrak{D} - 4\pi\mathfrak{P}$

$$\frac{(\mathfrak{D}, \mathfrak{E}) - \mathfrak{D}^2}{8\pi} = -\frac{(\mathfrak{D}, \mathfrak{P})}{2}.$$

Die Energie einer Kugelschale vom Radius r und der Dicke dr beträgt

$$-2\pi r^2 (\mathfrak{D}, \mathfrak{P})\, dr$$

oder, da

$$\mathfrak{D} = \frac{n e}{r^2}$$

(n = Wertigkeit des Ions, e = Elementarquantum),

$$-2\pi n e \mathfrak{P}.$$

Die Hydratationsenergie eines Mols einer Ionenart vom Radius r_0 ist hiermit

$$H = 2\pi n e N \int_{r_0 + 1{,}5 \cdot 10^{-8}}^{\infty} \mathfrak{P}\, dr. \qquad (3)$$

Das negative Vorzeichen ist weggelassen, es handelt sich also um den absoluten Betrag. Die untere Grenze ist die kleinste Entfernung zwischen

dem Ion und einer Wassermolekel. Da letztere den Radius $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ hat, so ist die untere Grenze $r_0 + 1{,}5 \cdot 10^{-8}$.

Gleichung (3) zeigt, daß $\mathfrak{P}$ als Funktion von r, der Entfernung vom Ionenmittelpunkt, bekannt sein muß. Da

$$\mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P} = \frac{ne}{r^2},$$

so muß nur noch $\mathfrak{E}$ als Funktion von $\mathfrak{P}$ bekannt sein. Dieser Zusammenhang ist durch die Langevinsche Gleichung gegeben. Sie lautet

$$\mathfrak{P} = \frac{cNm}{\mu}\left[\mathfrak{Ctg}\frac{Nm}{RT}\left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi\mathfrak{P}}{3}\right) - \frac{RT}{Nm}\frac{1}{\left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi\mathfrak{P}}{3}\right)}\right].$$

Sind alle Konstanten bekannt, so läßt sich die Polarisation für jeden Wert von r berechnen. Diese Rechnung ist (mit $m = 0{,}9 \cdot 10^{-18}$) für 1-, 2- und 3-wertige Ionen durchgeführt und in Fig. 1 ist $\mathfrak{P}$ als Funktion von r aufgetragen. Die Fläche, durch die Kurve, die Abszissenachse und die $r + 1{,}5 \cdot 10^{-8}$ entsprechende Ordinate begrenzt, gibt mit dem Faktor $2\pi n e N$ multipliziert die Hydratationswärme eines Molions.

Zum Gebrauch der Kurven sei folgendes bemerkt. Für größere r-Werte (konstantes ε) gehorchen sie der vereinfachten Gleichung

$$\mathfrak{P} = \frac{n\ 3{,}75 \cdot 10^{-11}}{r^2},$$

und zwar gilt dies für $n = 1$ bis etwa $6 \cdot 10^{-8}$, für $n = 2$ bis $8 \cdot 10^{-8}$ und für $n = 3$ bis $1 \cdot 10^{-7}$. Bis zu diesen Punkten ist also das Flächenintegral leicht zu berechnen und von da ab bis zum gesuchten Grenzwert graphisch auszuwerten. Die erhaltenen Flächen sind noch mit $n = 1{,}82 \cdot 10^{15}$ zu multiplizieren, um die Arbeiten in Erg zu erhalten.

Der kleinste Ionenradius, der in Betracht kommt, wird wohl nicht unter $1 \cdot 10^{-8}$ sein. Die kleinste Abszisse, die als Grenzwert einzusetzen ist, ist daher $2{,}5 \cdot 10^{-8}$. Nun kann man beobachten, daß alle drei rechts von der betreffenden Ordinate liegenden Kurvenstücke in erster Näherung lineär verlaufen, und zwar reicht der lineäre Verlauf für $n = 1$ bis etwa $r = 5 \cdot 10^{-8}$, für $n = 2$ bis $r = 4 \cdot 10^{-8}$ und für $n = 3$ bis $r = 10^{-8}$. In diesem Bereich ist das bestimmte Integral eine ganze rationale Funktion zweiten Grades von r und wegen $r = r_0 + 1{,}5 \cdot 10^{-8}$ auch von r_0. Diese Funktion lautet für einwertige Ionen (gültig für $1 \cdot 10^{-8} < r_0 < 3{,}5 \cdot 10^{-8}$):

$$H = 2{,}92 \cdot 10^{12} - 6{,}36 \cdot 10^{19} r_0 + 5{,}45 \cdot 10^{26} r_0^2. \qquad (4\,a)$$

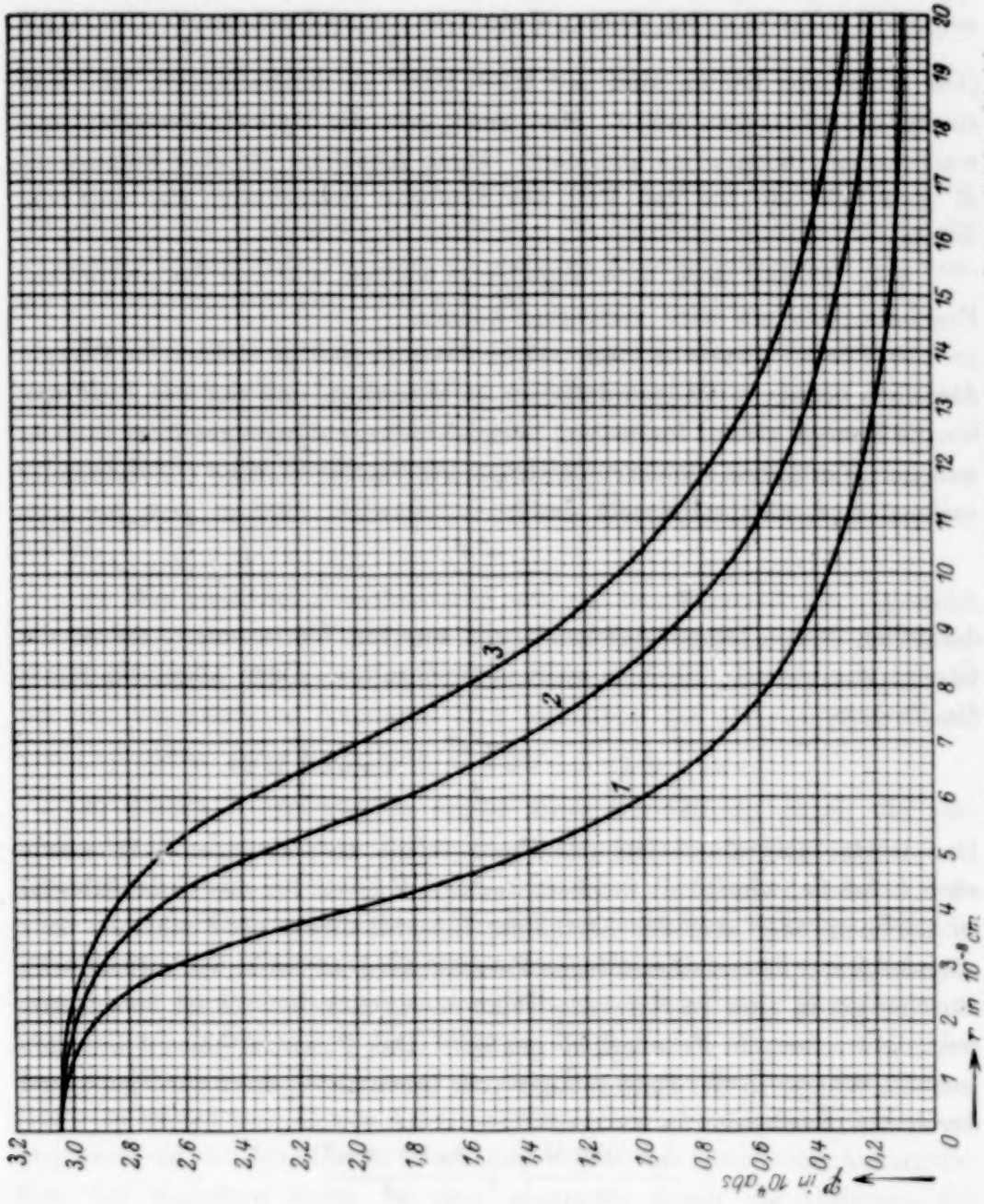


Fig. 1. Die Polarisation (Ψ) in Abhängigkeit von der Entfernung vom Ionenmittelpunkt (r).
(1: für einwertige, 2: für zweiwertige, 3: für dreiwertige Ionen.)

Für zweiwertige Ionen (gültig für $1 \cdot 10^{-8} < r_0 < 2{,}5 \cdot 10^{-8}$):

$$H = 8{,}82 \cdot 10^{12} - 1{,}14 \cdot 10^{20} r_0 + 2{,}91 \cdot 10^{26} r_0^2. \qquad (4\,b)$$

Für dreiwertige Ionen (gültig für $1 \cdot 10^{-8} < r_0 < 3{,}5 \cdot 10^{-8}$):

$$H = 1{,}66 \cdot 10^{13} - 1{,}70 \cdot 10^{20} r_0 + 3{,}27 \cdot 10^{26} r_0^2. \qquad (4\,c)$$

(Die erhaltenen Zahlen sind mit $2{,}39 \cdot 10^{-11}$ zu multiplizieren, falls man zu kg/cal übergehen will.) Man sieht, wie die Hydratationsarbeit mit wachsendem Ionenradius abnimmt. Diese Abnahme ist aber keineswegs so groß, wie sie für den Fall des homogen betrachteten Mediums sein würde.

§ 4. Es soll noch kurz angedeutet werden, wie man das gewonnene Ergebnis praktisch wird verwerten können.

a) Für alle Ionentheorien, welche die gegenseitige elektrische Energie derselben benutzen, ist grundsätzlich zu bemerken, daß sich der Ausdruck für die Energie zweier Ionen (von beispielshalber entgegengesetzter Ladung und der Wertigkeit n), deren Mittelpunkte um die Strecke r voneinander entfernt sind, nicht allgemein durch

$$-\frac{n^2 e^2}{\varepsilon r}$$

darstellen läßt. Dieser Ausdruck gilt nur für Werte von r, welche die Grenze von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ cm nicht unterschreiten. Denn allgemein lautet die Energie

$$-ne\int_r^\infty \mathfrak{E}\,dr = -\frac{n^2 e^2}{r} + 4\pi n e \int_r^\infty \mathfrak{P}\,dr.$$

Das letzte Integral ist aus der Fig. 1 leicht zu entnehmen. Es würde auch keine Schwierigkeit machen, analoge Kurven für das erste Integral zu zeichnen, oder aber das bestimmte Integral direkt als Funktion von r aufzutragen. Für mathematische Zwecke wird es wohl vorteilhaft sein, die Energie in eine Taylorsche Reihe zu entwickeln. Es ist bemerkenswert, daß schon ein Zusatzglied genügt. Das Potential eines n-wertigen Ions im Wasser in der Entfernung r vom Ionenmittelpunkt wird genügend durch den Ausdruck

$$\frac{5{,}9 \cdot 10^{-12} n}{r} + \frac{3 \cdot 10^{-41} n^3}{r^5}$$

dargestellt. Das Ion ist demgemäß gewissermaßen von einem Dielektrikum mit nach innen allmählich abnehmender Dielektrizitätskonstante umhüllt. Daß aber diese Abänderung des ursprünglichen Energieausdruckes keine unwesentliche ist, erhellt daraus, daß in sehr vielen Fällen r tatsächlich

sehr klein wird. In Lösungen starker Elektrolyte ist z. B. die Entfernung zweier Ionen keineswegs aus der Annahme einer einfachen Gitterstruktur zu ermitteln, wie dies etwa Ghosh versucht hat. Jedes Ion wird vielmehr einem entgegengesetzt geladenen Ion stets sehr nahe stehen. Der Mittelwert dieser Entfernung ist nach Debye[1]) für wässerige Lösungen

$$\frac{4{,}3 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{\Sigma n^2 C}} \text{ cm},$$

wo die Summation sich über alle Ionenarten von der molaren Konzentration C und der Wertigkeit n erstreckt. So ist diese Entfernung für ein zweizweiwertiges Salz von nur 0,1 molarer Konzentration $4{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm, also schon unterhalb der Grenze $1 \cdot 10^{-7}$.

b) Aber auch in der Kolloidphysik, wo die dispergierten Teilchen von einer elektrischen Doppelschicht umgeben sind, deren Dicke bei nicht zu hohem Potential der Teilchen ganz demselben Gesetz gehorcht, wie es nach Debye für die einzelnen Ionen einer molekulardispersen Lösung gilt, hat man mutatis mutandis dieselben Überlegungen vor Augen zu halten.

c) Man muß bei Berechnungen, wie sie von Born (l. c.) angestellt worden sind, um aus der Hydratationswärme den Ionenradius zu ermitteln, die Gleichungen (4) anwenden. Die Abweichungen gegen die Resultate bei der vereinfachten Annahme sind besonders bei mehrwertigen Ionen von Bedeutung, bei einwertigen weniger.

d) Starke Abweichungen ergibt diese Darstellung gegen die vereinfachte für die absolute Differenz der Hydratationsarbeit zweier verschiedenen Ionen. Dieselbe wird wesentlich geringer ausfallen, als man es nach der vereinfachten Darstellung erwarten könnte. Für die Beurteilung der eingangs erwähnten Potentialdifferenzen von Lösungen gegen Luft (und auch gegen andere Phasen) kommt aber jene Differenz zur Geltung, indem sie in die Differenz der Arbeiten eingeht, welche bei der Überführung der Einzelionen aus dem Innern an die Ober- bzw. Grenzfläche zu leisten ist. Diesen Arbeiten entsprechen aber die Konzentrationsabnahmen an der Oberfläche. Der Unterschied der Oberflächenkonzentration der einzelnen Ionen ist also einerseits durch die Differenz der Hydratationsarbeiten bestimmt, führt aber andererseits direkt zur Ermittlung der Potentialdifferenz der Oberfläche gegen das Lösungsinnere.

---

[1]) Debye und Hückel, Phys. ZS. **24**, 185, 1923.

Zusammenfassung.

1. Der Hydratationsvorgang der Ionen wird auf Grund der molekularkinetischen Theorie der elektrischen Polarisation untersucht. Es wird gezeigt, daß es für eine einheitliche Darstellung der Verhältnisse speziell beim Wasser in erster Näherung genügt, von festen Dipolmomenten der Wassermolekeln auszugehen, also eine Deformation derselben zu vernachlässigen.

2. Auf Grund dieser Darstellung wird ein Ausdruck für die Hydratationswärme in Abhängigkeit vom Ionenradius abgeleitet. Das genaue Resultat wird in graphischer Form angegeben, während für den praktischen Gebrauch einfache Näherungsformeln entwickelt werden.

3. Die Verwendungsmöglichkeiten der abgeleiteten Beziehungen werden diskutiert, insbesondere für den Ausdruck der gegenseitigen Energie zweier Ionen bei geringer Entfernung.

Lichtbrechung und Zerstreuung nach der Lichtquantentheorie.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Von **L. S. Ornstein** und **H. C. Burger** in Utrecht.

(Eingegangen am 12. November 1924.)

Mit Hilfe der früher gefundenen linearen Dimensionen der Lichtquanten, welche von der Größenordnung der Wellenlänge sind, wird die Verzögerung des Lichtes in Materie erklärt. Aus demselben Bilde kann auch die Rayleighsche Formel für die Lichtzerstreuung von Atomen abgeleitet werden.

1. In einer früheren Arbeit[1]) haben wir gezeigt, daß das Strahlungsgleichgewicht zwischen Lichtquanten und Elektronen möglich ist, wenn die Quanten eine Stoßfläche von der Größenordnung λ^2 und eine Länge von der Größenordnung λ haben, wenn λ die „Wellenlänge" ist. Dieses Ergebnis kann man auf das Zusammenwirken von Atomen und Lichtquanten anwenden, welches von ganz anderer Art ist als das von Elektronen und Lichtquanten[2]).

Wir nehmen an, daß die Wirkung des Atoms auf das Lichtquant gegeben wird durch die Bewegungsgleichung:

$$K = \frac{dG}{dt}, \tag{1}$$

wo K die Kraft ist, welche das Atom auf das Quant ausübt, und G den Impuls des Quants darstellt.

Wir denken uns, daß das Quant während des Zusammenstoßes mit einem Atom jeden Augenblick eine gewisse Geschwindigkeit v hat. Vor und nach dem Stoße ist:

$$v = c.$$

In diesem Falle ist bekanntlich der Impuls gegeben durch die Gleichung

$$G = \frac{hv}{c} = \frac{h}{\lambda}.$$

Diese Gleichung generalisieren wir jetzt für die Dauer des Stoßes. In Übereinstimmung mit der phänomenologischen Theorie des Strahlungsdruckes setzen wir voraus:

$$G = \frac{hc}{\lambda v}, \tag{2}$$

[1]) ZS. f. Phys. **20**, 345, 1924.
[2]) Ebenda **21**, 363, 1924.

wobei die für das Quant charakteristische Länge λ während des Stoßes konstant sei.

Aus (2) und (1) folgt:

$$\dot{v} = -\frac{\lambda v^2}{hc} K. \tag{3}$$

In dieser Gleichung kann man $v = c$ setzen, da die Änderung der Geschwindigkeit klein ist.

Wäre die Kraft K als Funktion der gegenseitigen Lage von Quant und Atom bekannt, so könnte man diese Gleichung integrieren. Zwar ist das nicht möglich, aber es gelingt eine Schätzung der Größenordnung von K zu geben, wodurch eine Überschlagsrechnung möglich ist.

Die Kraft K wird bestimmt durch die vorläufig noch unbekannten Gesetze der Quantenelektrodynamik. Wir beschränken uns aber auf den Fall großer Wellenlänge, in dem man eine weitgehende Analogie mit der klassischen Theorie erwarten kann. Die Ursache der Kraft K muß in den elektrischen Feldern gesucht werden, welche das Quant bilden. Da das Atom ein elektrisches System ist, können wir auf diesem System eine ponderomotorische Kraft erwarten, die gegeben ist durch das Produkt des Gradienten der Energiedichte und ein Volumen mit den Dimensionen des elektrischen Systems.

Es wird also die bekannte Formel:

$$K = a \nabla^3 E^2 \tag{4}$$

angewandt.

Die Größe a ist eine Länge von der Größenordnung des Atomradius. Zur Berechnung von ∇E^2 bedenken wir, daß die mittlere Energiedichte des Quants gegeben ist durch:

$$\frac{\varepsilon}{V} = \alpha \frac{hc}{\lambda^3} = \frac{\alpha hc}{\lambda^4},$$

wo α eine dimensionslose Konstante von der Größenordnung der Einheit ist. Es ist daher der mittlere Wert von E^2 von der angegebenen Größenordnung. Um jetzt ∇E^2 zu finden, muß man diesen mittleren Wert durch eine Länge dividieren, welche von der Größenordnung der linearen Dimensionen des Quantes ist. Es ist also näherungsweise:

$$K = a^3 \frac{E^2}{\lambda} = \alpha \frac{a^3 hc}{\lambda^5}. \tag{5}$$

Nach (5) und (3) ist deshalb:

$$\dot{v} = -\alpha \frac{a^3 c^2}{\lambda^4}. \tag{6}$$

Aus diesem mittleren Wert der Beschleunigung finden wir eine Näherung für die Geschwindigkeitsänderung Δv, indem wir $\dot{v}$ aus (6) mit der Dauer des Stoßes λ/c multiplizieren. Dieser Wert der Stoßdauer ist eine Folge der Annahme, daß die Längsdimension des Lichtquants K ist, während die Geschwindigkeit v angenähert gleich c gesetzt werden kann. Also ist:

$$\Delta v = -\frac{\alpha a^3 c}{\lambda^3}. \tag{7}$$

Vor dem Stoß ist die Geschwindigkeit des Quantes c, wird dann kleiner, erreicht ein Minimum und nimmt schließlich wieder zu bis zum Werte c.

Die Abnahme Δv der Geschwindigkeit in jedem Augenblick können wir nicht angeben, aber (7) gibt einen Näherungswert für die mittlere Geschwindigkeitsabnahme.

Das Quant bewegt sich während des Stoßes mit der Geschwindigkeit:

$$c - \frac{\alpha a^3 c}{\lambda^3}$$

und erleidet also eine Verzögerung, welche zustande kommt, weil das Quant den Weg λ, über das Atom hinwegstreichend, mit dieser Geschwindigkeit zurücklegt. Die Verzögerung τ pro Atom ist also:

$$\tau = \frac{\lambda}{c - \frac{\alpha a^3 c}{\lambda^3}} - \frac{\lambda}{c} = \frac{\alpha a^3}{c\lambda^2}. \tag{8}$$

Sei N die Zahl der Atome pro Volumeneinheit, so wird das Quant auf der Weglänge l eine Anzahl:

$$l N \lambda^2$$

Atome treffen, da, wie früher gezeigt wurde, das Quant eine Querdimension proportional λ^2 besitzt und daher eine Verzögerung

$$\tau l N \lambda^2 = l N \frac{\alpha a^3}{\lambda^3} \tag{9}$$

erleidet

Wir sehen in dieser Verzögerung das quantenhafte Äquivalent der klassischen Phasenverzögerung:

$$\frac{l}{c}(n-1). \tag{10}$$

Setzt man (9) und (10) gleich, so finden wir für den Brechungsindex n:

$$n = 1 + \alpha N a^3. \tag{11}$$

Dieser Ausdruck stimmt mit der Beobachtung überein, welche ergibt, daß $n - 1$ proportional N und angenähert proportional dem Atomvolumen ist. Bei der Herleitung von (11) haben wir mehrfach Faktoren von der Größenordnung der Einheit fortgelassen, deshalb ist die Konstante α in (11) eigentlich nicht dieselbe Konstante wie diejenige in (5).

2. Bei den obenstehenden Ausführungen haben wir stillschweigend nur die Bewegung in der Richtung der Anfangsgeschwindigkeit der Quanten betrachtet. Auch in einer senkrecht dazu stehenden Richtung erleidet das Quant eine Geschwindigkeitsänderung von der Größenordnung:

$$\Delta v \sim \frac{a^3}{\lambda^3} c. \tag{7 a}$$

Die Richtung der Geschwindigkeit des Quants wird also nur sehr wenig geändert. Die Winkelablenkung ist durchschnittlich:

$$\gamma \sim \frac{a^3}{\lambda^3}.$$

Für große Wellenlänge ist diese Ablenkung sehr klein. Wesentlich ist aber, daß die Richtung des Lichtes während des Stoßes eine kleine Änderung von diesem Betrag erfährt.

Diese Ablenkung ist nicht identisch mit der Zerstreuung des Lichtes, weil das Licht durch ein Atom auch über große Winkel und nicht überwiegend über kleine Winkel von der Größenordnung von γ abgelenkt wird.

Für die Zerstreuung ist das Zusammentreffen von Quant und Atom nicht genügend, es muß ein viel stärkeres Zusammenwirken stattfinden.

Wir setzen nun voraus, daß nur, wenn das Atom gegen die Richtung des Lichtes in ganz bestimmter Weise orientiert ist, Zerstreuung stattfindet. Eine vollkommen bestimmte Orientierung wird mit der Häufigkeit Null auftreten, und deshalb muß man einen kleinen Spielraum zulassen. Für diesen Spielraum kann kaum ein anderer Winkel maßgebend sein als der Winkel γ, welcher die Ablenkung der Richtung des Lichtes während des Stoßes angibt. Es muß also irgend eine Achse im Atom in diesem Winkelbereich, d. h. in einem Raumwinkel Ω der Öffnung $(a/\lambda)^3$ liegen. Nur ein Bruchteil der Stöße:

$$\frac{\Omega}{4\pi} \sim \left(\frac{a}{\lambda}\right)^6$$

gibt zur Zerstreuung Veranlassung.

Pro Längeneinheit des Lichtweges ist also die Wahrscheinlichkeit k, daß ein Quant zerstreut wird:

$$k = N\lambda^2\left(\frac{a}{\lambda}\right)^6 = \frac{Na^6}{\lambda^4}.$$

Oder nach (11)

$$k = \beta\frac{(n-1)^2}{N\lambda^4}, \tag{12}$$

β ist eine dimensionslose Konstante wie α.

Die Größe k ist mit dem Zerstreuungskoeffizienten identisch, welchen wir in Übereinstimmung mit Rayleigh, aber hier aus der Hypothese der Lichtatome, hergeleitet haben.

Die Konstante β können wir nicht bestimmen, weil die Gesetze der Quantenmechanik und Elektrodynamik nicht genau bekannt sind.

Utrecht, November 1924.

Messungen der thermischen Gleitung von Gasen.

Von **M. Czerny** und **G. Hettner** in Berlin.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 14. November 1924.)

Die thermische Gleitung, der Elementareffekt der Radiometererscheinungen, wird durch eine möglichst einfache Anordnung nachgewiesen und ihre absolute Größe für Luft, Wasserstoff und Helium gemessen. Es ergibt sich Übereinstimmung mit der Theorie.

Vor kurzem hat der eine von uns[1]) gezeigt, daß eine große Gruppe von Radiometererscheinungen in Gasen, deren freie Weglänge gegen die in Betracht kommenden Dimensionen klein ist, durch die thermische Gleitung hervorgerufen wird. Dies ist eine materielle Strömung des Gases, die sich an der Oberfläche eines festen Körpers ausbildet, wenn längs der Oberfläche ein Temperaturgefälle besteht. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, diese thermische Gleitung möglichst direkt nachzuweisen und ihre absolute Größe in ihrer Abhängigkeit vom Temperaturgefälle, vom Gasdruck und von der Natur des Gases zu messen. Wohl die einfachste zu diesem Zwecke geeignete Anordnung ist die folgende (vgl. Fig. 1): Zwei ebene Platten 1 und 2 stehen einander parallel gegenüber; auf der Platte 1 wird ein Temperaturgefälle erzeugt und aufrechterhalten, während die Platte 2 genügend wärmeleitend ist, um trotzdem auf praktisch gleichmäßiger Temperatur zu bleiben. Es entsteht dann eine thermische Gleitströmung parallel den Platten. Hervorgerufen durch das Temperaturgefälle auf Platte 1 hat die Strömung ihre größte Geschwindigkeit an der Oberfläche dieser Platte, wobei die Platte einen Impuls entgegen der Stromrichtung erhält. Nach der Platte 2 hin nimmt die Strömungsgeschwindigkeit infolge der Reibung an dieser Platte ab und überträgt dabei auf sie einen Impuls in der Stromrichtung (also entgegengesetzt zum Impuls auf Platte 1).

Fig. 1.

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **27**, 12. 1924.

Sind beide Platten groß gegen ihren Abstand, so erfahren beide Tangentialkräfte von gleicher Größe, und zwar ist die Kraft pro Quadratzentimeter[1])

$$K = \frac{3}{4} \frac{\eta^2}{a \varrho T} \frac{\partial T}{\partial x} \tag{1}$$

oder

$$K = \frac{3}{4} R \frac{\eta^2}{a M p} \frac{\partial T}{\partial x}. \tag{2}$$

Dabei bedeutet

T die absolute Temperatur,
R die absolute Gaskonstante,
M das Molekulargewicht des Gases,
ϱ seine Dichte,
p seinen Druck,
η seinen Reibungskoeffizienten,
a den Abstand der Platten.

Diese Formeln gelten freilich in Strenge nur für einatomige Gase. Doch dürfte sich für mehratomige Gase höchstens der Zahlenfaktor ein wenig ändern.

Versuchsanordnung: Um diese Anordnung auf möglichst einfache Weise zu realisieren und die Tangentialkraft wenigstens der Größenordnung nach messen zu können, bauten wir den folgenden Apparat (Fig. 2): Ein zylinderförmiges Glasgefäß bestand aus zwei mittels eines Schliffes aneinandergefügten Teilen. In dem unteren Teile war eine Messingscheibe M durch Federn festgeklemmt, die einen Galgen G trug, an dem das bewegliche System mittels eines 2 cm langen Quarzfadens aufgehängt war. Das System bestand aus einer möglichst ebenen kreisförmigen Aluminiumscheibe S von 4 cm Durchmesser und 0,05 mm Stärke, die an einer sorgfältig zentrierten Achse A aus Aluminiumdraht befestigt war. Diese trug auch einen kleinen Planspiegel P zur Ablesung der Ausschläge. Auf der Messingscheibe M konnte ferner ein Tischchen T festgeklemmt werden, das mittels zweier Blechstreifen ein Kupferblech K von 1 qcm Größe und 0,02 mm Dicke trug. Dieses Blech, das wir im folgenden das „Temperaturblech" nennen wollen, befand sich unterhalb der beweglichen Aluminiumscheibe in geringem Abstand von dieser und konnte mittels der Fußschrauben des Tischchens T ihr genau parallel justiert werden. Das Tischchen T war exzentrisch aufgestellt, und zwar so, daß die bewegliche Scheibe S und das Blech K von oben gesehen die

[1]) Vgl. Hettner, l. c. S. 19.

durch Fig. 3 angedeutete Lage hatten. Das Tischchen T konnte aber auch, statt an der Platte M, in umgekehrter Lage an einer Platte M' festgeklemmt werden, die von dem Galgen G getragen wurde. Das Temperaturblech befand sich dann in der Lage K' über der beweglichen Scheibe, genau spiegelbildlich zu seiner eben beschriebenen Stellung unterhalb der Scheibe.

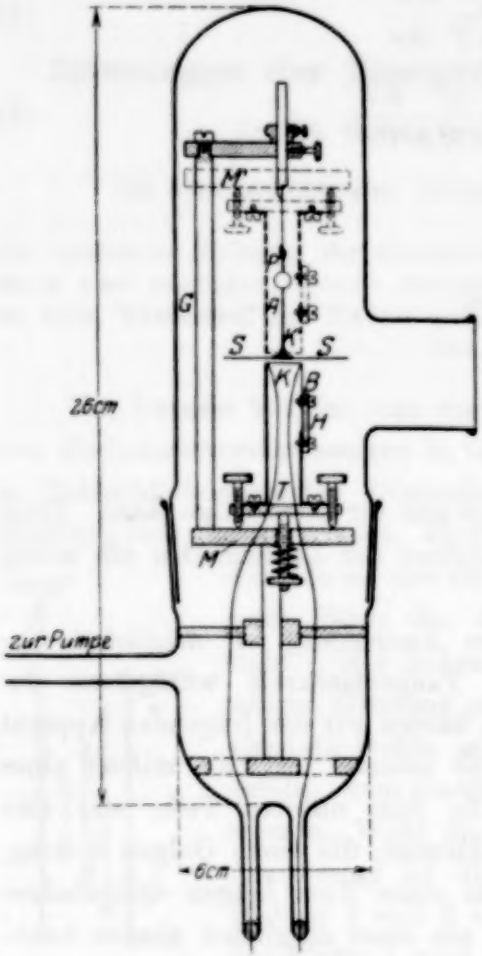


Fig. 2.

Fig. 3.

Auf dem Temperaturblech erzeugten wir ein Temperaturgefälle dadurch, daß wir das eine Blech, von dem es getragen wurde, bei B bestrahlten. Zu diesem Zwecke war das Gefäß an der gegenüberliegenden Stelle der Wandung mit einem Tubus versehen, der mit einer dünnen Quarzplatte verschlossen war. Um das Temperaturgefälle messen zu können, waren in den Winkeln zwischen dem Temperaturblech K und den Trägerblechen dünne Konstantandrähte angelötet, die zusammen mit dem Temperaturblech selbst ein Thermoelement bildeten. Auf diese Weise konnte ohne weiteres die Temperaturdifferenz zwischen den Rändern des Temperaturbleches gemessen werden. Zur elektrischen Isolierung war das eine Trägerblech bei H durch eine Hartgummischeibe unterbrochen. Diese diente gleichzeitig auch zur thermischen Isolierung der bestrahlten Stelle B.

Die Ansatzrohre zur Durchführung der Drähte des Thermoelements, sowie das zur Pumpe führende Rohr waren an dem unteren Teile des Gefäßes angebracht, so daß der obere Teil ohne weiteres abgenommen werden konnte, wenn im Innern des Rohres etwas verändert werden sollte.

Qualitative Vorversuche zeigten zunächst das Vorhandensein des gesuchten Effekts. Wenn man einen horizontal gestellten Nernststift an

der Stelle B abbildete, so drehte sich die Scheibe bei einem Abstand von etwa 1 mm vom Temperaturblech und einem Druck von etwa 1 mm Hg um Winkel von 45 bis 90° in demjenigen Sinne, der vom kalten zum warmen Rande des Temperaturbleches führt, also der Strahlung entgegen. Für Größenordnung und Richtungssinn des Effekts war es gleichgültig, ob sich das Temperaturblech über oder unter der Scheibe befand.

Um nun die obige Formel prüfen zu können, mußte der Abstand a zwischen der beweglichen Scheibe und dem Temperaturblech meßbar sein. Wir benutzten zu diesem Zwecke ein horizontal aufgestelltes, schwach vergrößerndes Mikroskop mit großer Brennweite und Okularmikrometer. Wir stellten es auf die vertikal übereinanderliegenden Ränder von Scheibe und Blech ein, die gleichzeitig in das Gesichtsfeld gingen. Der Abstand a ließ sich auf diese Weise leicht auf 0,01 mm genau messen. Größere Genauigkeit wäre zwecklos gewesen, weil das dünne Kupferblech beim Anlöten an die Trägerbleche nicht ganz eben blieb, so daß der Abstand überhaupt nur auf einige Hundertstel Millimeter definiert war. Damit der hierdurch hervorgerufene Fehler nicht zu groß werden konnte, haben wir den Abstand niemals kleiner als 0,6 mm gemacht und meist mit Abständen von etwa 1 mm gearbeitet.

Die Begrenztheit des Temperaturbleches bedingt natürlich eine Randkorrektur. In der Nähe der Ränder des Bleches wird die Strömung anders verlaufen als obige Formel sie voraussetzt, und außerdem wird sie über die Ränder hinausreichen und auch dort noch die bewegliche Scheibe beeinflussen. Es ist klar, daß diese Korrektion bei einer Blechgröße von 1 qcm und einem Abstand von 1 mm sehr beträchtlich sein kann. Da es uns indessen zunächst nur auf die Größenordnung des zum ersten Male auf direktem Wege gemessenen Effekts und die Art seiner Abhängigkeit von den in Betracht kommenden Größen ankam, haben wir nicht versucht, diese Korrektion zu berechnen oder auf experimentellem Wege zu beseitigen.

Die Erzeugung des Temperaturgefälles geschah in der Weise, daß wir ein reelles, etwas verkleinertes Bild eines Nernststiftes entwarfen und dieses dann auf die genannte Stelle B im Innern des Rohres abbildeten. Indem wir an den Ort des ersten Bildes eine Blende brachten, konnten wir erreichen, daß Strahlung nur auf die zu erwärmende Stelle fiel und nicht etwa vom Hintergrunde des Nernststiftes zu anderen Teilen im Rohre gelangte. Gegen andere fremde Strahlung war das Rohr durch ein Pappgehäuse geschützt. Die Strahlung für den Lichtzeiger zur Ausschlagsmessung fiel durch eine dicke Wasserschicht.

Das Temperaturgefälle im Kupferblech konnte als linear betrachtet werden, da bei den gewählten Dimensionen die Wärmeabgabe an die Umgebung klein gegen die im Blech fortgeleitete Wärme ist, wie eine Überschlagsrechnung zeigt. Auch war die Wärmeleitfähigkeit der Aluminiumscheibe so groß, daß die ihr durch das Gas zugeführte Wärme merkliche Temperaturdifferenzen nicht erzeugen konnte. Diese Voraussetzungen der Theorie waren also erfüllt.

Die Messung der Thermokraft des Thermoelements erforderte eine verhältnismäßig empfindliche elektrische Anordnung, weil die Temperaturdifferenzen nur von der Größenordnung eines Grades waren. Es wurde die übliche Kompensationsschaltung gewählt; der Kompensationsstrom wurde mit einem Türmchengalvanometer gemessen, als Nullinstrument diente ein Drehspul-Spiegelgalvanometer von der Spannungsempfindlichkeit $1{,}7 \cdot 10^{-6}$ Volt. Die Temperaturdifferenz konnte so bis auf etwa $0{,}004^0$ gemessen werden. Sie betrug normalerweise bei Luftfüllung etwa $1{,}7^0$, bei Wasserstoffüllung $0{,}7^0$; wenn die Ausschläge zu groß wurden, verringerten wir die Temperaturdifferenz bis auf etwa $0{,}3^0$ durch Abblenden einer der Linsen. Die Eichung nahmen wir an einem Thermoelement vor, das aus demselben Material angefertigt war, da sie sich an dem benutzten Thermoelement selbst wegen seiner geringeren Größe nicht ausführen ließ.

Die Berechnung der Radiometerkraft aus dem Ausschlage erforderte die Kenntnis der Torsionskraft des Quarzfadens. Ihre Messung geschah in der üblichen Weise durch Bestimmung der Schwingungsdauer eines angehängten Körpers von bekanntem Trägheitsmoment. Die Direktionskraft betrug $4{,}38 \cdot 10^{-3}$ Dyn. cm für den Winkel 1 (im Bogenmaß).

Die Schwingungsdauer des Systems betrug wegen seines großen Trägheitsmoments etwa 1 Minute. Doch war dieser Umstand nicht störend, weil die Anordnung eine große thermische Trägheit besaß, so daß schon aus diesem Grunde nach dem Aufziehen des die Strahlung abhaltenden Schirmes mehrere Minuten gewartet werden mußte, bis der stationäre Zustand erreicht war.

Die Versuche: Wir prüften zunächst bei Luftfüllung und Drucken von einigen Millimeter Hg die Abhängigkeit des Ausschlages von dem Temperaturgradienten $\frac{\partial T}{\partial x}$, indem wir diesen durch Abblenden der Strahlung veränderten. Es ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen Proportionalität des Ausschlages mit $\frac{\partial T}{\partial x}$, in Übereinstimmung mit obiger Formel.

Diese Proportionalität erlaubte es, bei unseren weiteren Messungen in folgender Weise zu verfahren. Wir stellten das Temperaturgefälle stets so ein, daß wir immer Ausschläge von ungefähr derselben Größe bekamen, und rechneten diese dann auf gleiches Temperaturgefälle um. Wir vermieden auf diese Weise Fehler, die dadurch entstehen konnten, daß die bewegliche Scheibe nicht völlig eben war und sich infolgedessen der Abstand a ein wenig mit dem Ausschlag änderte. Natürlich haben wir den Abstand a in der Endlage des benutzten Ausschlages, nicht in der Ruhelage der Scheibe gemessen.

Wir untersuchten sodann die Abhängigkeit des Ausschlages von dem Abstande a zwischen dem Temperaturblech und der beweglichen Scheibe. Nach obiger Formel soll der Ausschlag dem Abstande a umgekehrt proportional sein. Dies zeigte sich innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt von $a = 0{,}6$ bis etwa 1,2 mm. Den Abstand kleiner als 0,6 mm zu machen, war aus den oben angeführten Gründen nicht ratsam. Für Abstände größer als 1,2 mm zeigten sich Abweichungen in dem Sinne, daß der Ausschlag zu langsam abnahm. Es ist dies ohne weiteres durch die Randkorrektion erklärlich, die bei solchen Abständen ganz beträchtlich werden muß. Daß für kleine Abstände die Proportionalität mit $1/a$ herauskam, scheint uns zu beweisen, daß die Ausschläge nicht wesentlich durch irgendwelche fremde Ursachen beeinflußt waren. Bei unseren ersten Messungen, bei denen wir die bestrahlte Stelle B ziemlich dick berußt hatten, hatte sich diese Proportionalität nicht ergeben. Wir fanden durch einige Versuche, daß der zu messende Effekt durch Störungen verschleiert wurde, die selbst ebenfalls auf der thermischen Gleitung beruhten. Da nämlich nicht die ganze berußte Stelle gleichmäßig bestrahlt wurde, bildete sich infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit des Rußes an seiner Oberfläche ein starkes Temperaturgefälle aus, das zu einer thermischen Gleitströmung in vertikaler Richtung Veranlassung gab, die die Ausschläge unter Umständen wesentlich beeinflußte. Als wir die Berußung beseitigt hatten, ergab sich sofort die Proportionalität. Das Absorptionsvermögen der bestrahlten Stelle war noch ausreichend, da sich dort von der in der Nähe befindlichen Lötstelle etwas Oxyd befand.

Unsere weiteren Versuche betrafen den Einfluß des Gasdruckes p. Formel (2) fordert Proportionalität mit $1/p$, da der Reibungskoeffizient η in dem hier in Betracht kommenden Druckintervall vom Druck unabhängig ist. Diese Proportionalität zeigte sich bei einem Abstand a von etwa 1 mm in einem Druckintervall von 20 mm bis 0,5 mm Hg erfüllt. Diese Grenzen sind natürlich von der Meßgenauigkeit abhängig. Unterhalb

0,5 mm nahm der Ausschlag weniger zu als der Proportionalität entsprach. Dies ist ohne weiteres verständlich, da bei diesem Druck die mittlere freie Weglänge schon 0,15 mm, also $^1/_7$ des Abstandes a beträgt. Die Bedingung, daß die freie Weglänge klein gegen den Abstand a sein muß, ist also nicht mehr erfüllt. Oberhalb 20 mm dagegen zeigte sich eine zunächst überraschende Erscheinung. Der Ausschlag nahm langsamer ab als im Proportionalitätsgebiet, erreichte bei etwa 40 mm ein Minimum, um dann wieder zuzunehmen. Dies Verhalten ist genauer aus Fig. 4, Kurve a, zu ersehen. In diesem wie in den folgenden Diagrammen ist als Abszisse die Größe $1/p$ (p in mm Hg), als Ordinate die Radiometerkraft in Dyn/cm^2

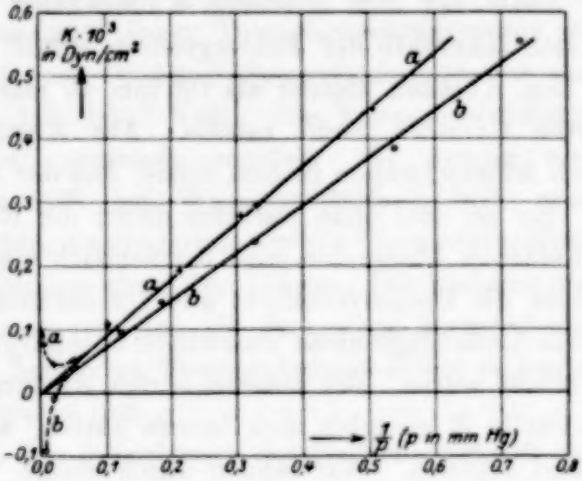


Fig. 4. Luft.

Kurve a (+ + +): Temperaturblech unten, Abstand 0,97 mm.
„ b (· · ·): „ oben, „ 0,96 „

Fig. 5.

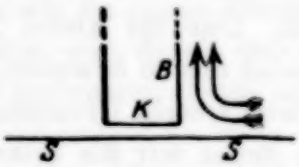


Fig. 6.

aufgetragen. Die Wahl von $1/p$ als Abszisse gewährt den Vorteil, daß die Kurve in demjenigen Bereich, in dem die Radiometerkraft dem Druck umgekehrt proportional ist, als Gerade durch den Nullpunkt erscheint, so daß man ohne weiteres erkennen kann, in welchem Bereich und in welcher Annäherung die Proportionalität erfüllt ist.

Das eigentümliche Verhalten bei großen Drucken wird durch das punktiert gezeichnete Stück der Kurve a wiedergegeben. Bei diesen Versuchen befand sich das Temperaturblech unter der beweglichen Scheibe, und wir vermuteten daher, daß das fragliche Verhalten durch einen Luftstrom hervorgerufen wird, wie ihn Fig. 5 andeutet. Die in der Nähe des bestrahlten Bleches befindliche erwärmte Luft steigt infolge der Schwerkraft nach oben und wird dann längs der Scheibe seitlich abgelenkt, den von uns untersuchten Gleiteffekt verstärkend. Da die

auf ein bestimmtes Gasvolumen wirkende Schwerkraft dessen Dichte, also auch dem Druck proportional, die Reibung aber vom Druck unabhängig ist, muß dieser Schwereeffekt in erster Näherung dem Druck proportional sein. Er verhält sich also ganz anders als der von uns untersuchte Effekt und kann neben diesem nur bei hinreichend großen Drucken merklich werden, erreicht bei solchen aber, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, die von uns beobachtete Größenordnung. Um diese Deutung zu prüfen, brachten wir das Temperaturblech über die bewegliche Scheibe. Dann mußte eine Strömung entstehen, wie sie Fig. 6 zeigt, der Schwereeffekt sich also umkehren und dem Gleiteffekt entgegenwirken. Dies bestätigte sich vollständig. Wie Kurve *b* in Fig. 4 zeigt, nahm jetzt oberhalb 20 mm der Ausschlag zu schnell ab, verschwand bei 40 mm ganz und nahm dann die entgegengesetzte Richtung an. Ferner mußte der Effekt für verschiedene Gase deren Molekulargewicht proportional, also bei Wasserstoff von geringerer Größenordnung sein. In der Tat fanden wir bei Wasserstoffüllung nur bei den größten Drucken eine leise Andeutung des Effektes, während der Gleiteffekt bei Wasserstoff etwa dreimal so groß ist als in Luft. Hierdurch scheint uns die genannte Deutung bewiesen zu sein.

Was nun das Gebiet unterhalb 20 mm Hg betrifft, so fällt beim Anblick der Fig. 4 sofort auf, daß sich die Meßreihen *a* und *b*, bei denen sich das Temperaturblech über bzw. unter der beweglichen Scheibe befand, zwar einzeln gut durch Gerade wiedergeben lassen, daß aber diese Geraden für beide Reihen verschieden steil verlaufen. Die Werte *a* sind um etwa 20 Proz. größer als die Werte *b*.

Wir glauben, daß auch dieser Unterschied auf einem Schwereeffekt beruht, der aber in anderer Weise zustande kommt als der oben betrachtete. Die Schwerkraft wird nämlich die Strömung der erwärmten Luft nach ihrem Austritt aus dem Raum zwischen Temperaturblech und Scheibe in dem Sinne beeinflussen, daß die Stromlinien über der Scheibe schneller von ihr abbiegen als unter der Scheibe. Infolgedessen wird die Randkorrektion in beiden Fällen verschiedene Werte haben. Es erscheint uns durchaus möglich, daß sich eine solche Veränderung des Stromlinienbildes durch die Schwerkraft noch bei weit geringeren Drucken bemerkbar macht, als eine allein durch die Schwerkraft unter Überwindung der Reibung entstehende Strömung, wie sie oben besprochen wurde. Wir haben jedoch bisher diese Vermutung nicht näher geprüft, weil der Unterschied von 20 Proz. für unsere größenordnungsmäßige Bestimmung unwesentlich ist.

Um den Einfluß der Natur des Gases zu untersuchen, stellten wir auch Beobachtungen mit Wasserstoff und mit Helium[1]) an. Die Abhängigkeit des Effektes von der Gasart ist durch die Größe η^2/M gegeben, die bei Wasserstoff 3,4 mal, bei Helium 8,8 mal so groß ist als bei Luft. Die Ergebnisse unserer Messungen sind aus den Fig. 7 und 8 zu ersehen. Die Proportionalität des Effektes mit $1/p$ ist bei beiden Gasen wieder gut erfüllt, wieder aber zeigt sich bei Wasserstoff ein Unterschied zwischen den Beobachtungen mit unten bzw. oben befindlichem Temperaturblech, der etwa 15 Proz. beträgt. Mit Heliumfüllung konnten wir aus äußeren

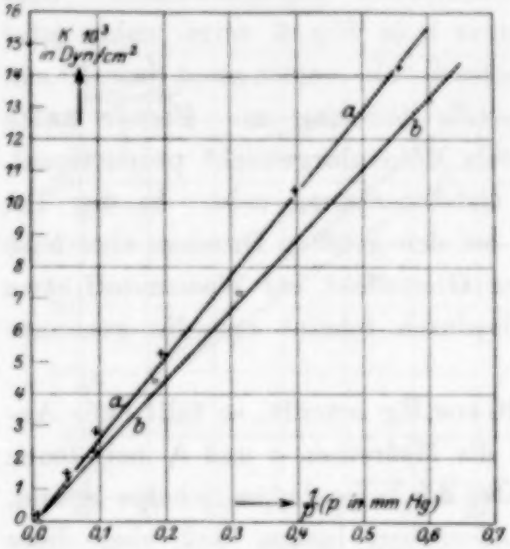


Fig. 7. Wasserstoff.
Kurve a (+++): Temperaturblech unten, Abstand 0,97 mm.
Kurve b (···): Temperaturblech oben, Abstand 0,96 mm.

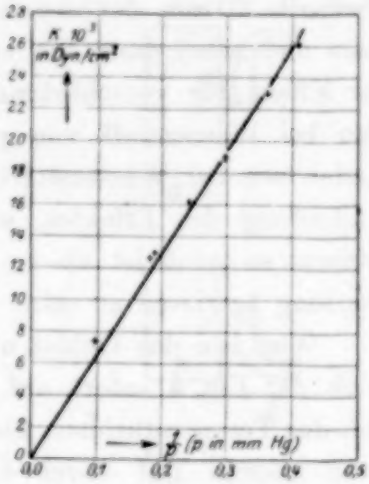


Fig. 8. Helium.
Temperaturblech unten, Abstand 0,91 mm.

experimentellen Gründen nur eine Druckkurve mit unten befindlichem Temperaturblech aufnehmen. Der Schwereeffekt bei großen Drucken fällt bei Wasserstoff, wie schon oben erwähnt, fast vollständig fort. Bei Helium haben wir unsere Beobachtungen auf das Proportionalitätsgebiet beschränkt.

Was nun den Absolutwert der Radiometerkraft betrifft, so sind die berechneten und beobachteten Werte in die folgende Tabelle eingetragen. Da die Beobachtungen Proportionalität mit $1/p$, mit $1/a$ und mit

[1]) Das Helium stellte uns die Osram-Gesellschaft in liebenswürdiger Weise zur Verfügung, wofür wir vor allem Herrn Direktor Skaupy zu großem Dank verpflichtet sind.

$\frac{\partial T}{\partial x}$ ergeben haben, genügt es, für je einen bestimmten Wert dieser drei Größen die Beobachtungen mit der Theorie zu vergleichen, und zwar haben wir gesetzt: $p = 1$ mm Hg, $a = 1$ mm, $\frac{\partial T}{\partial x} = 1°$ pro Zentimeter.

Radiometerkraft K in Dyn/cm² für $p = 1$ mm Hg, $a = 1$ mm und $\frac{\partial T}{\partial x} = 1°/\text{cm}$.

Gas	$K_{ber.}$	$K_{beob.}$ Temperaturblech	
		oben	unten
Luft	$0{,}54 \cdot 10^{-3}$	$0{,}71 \cdot 10^{-3}$	$0{,}87 \cdot 10^{-3}$
Wasserstoff . .	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Helium	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$	—	$5{,}8 \cdot 10^{-3}$

Man erkennt, daß die beobachteten und berechneten Werte in der Größenordnung übereinstimmen; die beobachteten Werte sind allerdings etwas größer als die berechneten. Der Unterschied zwischen den berechneten und den kleineren beobachteten Werten ist etwa ebenso groß wie der durch die Randkorrektion bedingte Unterschied zwischen den beiden beobachteten Werten. Es ist daher zu vermuten, daß auch der erstere Unterschied durch die Randkorrektion zu erklären ist. Bei Luft und Wasserstoff ist ferner zu bedenken, daß wegen ihrer Zweiatomigkeit der theoretische Wert, wie oben erwähnt, vielleicht nicht ganz genau ist. Bei Helium, auf das die Theorie streng anwendbar ist, ist die Übereinstimmung am besten.

Wir haben auch einige Versuche mit Argon gemacht; leider stellte sich hier nachträglich eine Fehlerquelle heraus, so daß wir einen Absolutwert der Radiometerkraft für Argon nicht angeben können. Doch läßt sich so viel sagen, daß auch hier die Radiometerkraft in der Größenordnung des theoretischen Wertes liegt.

Über die experimentelle Bestimmung der Aberrationen mit Hilfe des Twymanschen Interferometers.

Von **K. Butkow** in Leningrad.

(Vorgetragen vor dem vierten russischen physikalischen Kongreß in Leningrad am 16. September 1924.)

Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 3. November 1924.)

Es wird die vom Verfasser in einem früheren Aufsatz vorgeschlagene Methode zur quantitativen Umarbeitung der qualitativen Twymanschen Interferenzmethode. für die Untersuchung von Objektiven, einer experimentellen Prüfung unterzogen.

§ 1. Einleitung. Vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung einer anderen Arbeit des Verfassers[1]) über die Theorie des Twymanschen Interferometers für die Prüfung der Objektive. Geschichtliches über die Interferenzmethode der Prüfung der Objektive ist in unserer vorhergehenden Arbeit angeführt; hier möge noch hinzugefügt werden, daß die quantitative Methode von Waetzmann-Bratke neulich von E. Haberland[2]) auch für den Fall der Aberrationen schiefer Bündel ausgearbeitet wurde.

In unserer vorhergehenden Arbeit wird gezeigt, wie man auf Grund der im Twymanschen Apparat beobachteten Interferenzbilder die sphärische und die chromatische Aberration berechnen, sowie die Aberrationen schiefer Bündel bestimmen kann. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist der Beweis der experimentellen Anwendbarkeit der abgeleiteten Formeln; dieser Nachweis beruht hauptsächlich auf dem Vergleich der mit der Interferenz- und mit der Hartmannschen Methode erhaltenen Resultate.

§ 2. Apparatur und Methoden der Messung. Zur Messung diente ein großes Twymansches Interferometer für die Untersuchung der Objektive[3]) (verfertigt von der Firma Hilger). Da die interferierenden Bündel in dem genannten Interferometer senkrecht zueinander sind, ist es sehr empfindlich gegen Erschütterungen des Gebäudes und gegen konvektive Luftströmungen. Um die erstere dieser Ursachen zu beseitigen, wurde das Interferometer auf eine Unterlage gestellt, die aus

---

[1]) K. Butkow, Verh. des Staatl. Optischen Instituts **3**, Heft 26, 1924 und ZS. f. Phys. **22**, 384, 1924, Nr. 6.

[2]) E. Haberland, ZS. f. Phys. **24**, 285, 1924, Nr. 5/6.

[3]) F. Twyman, Phil. Mag. **35**, 49, 1918; **42**, 777, 1921. Trans. Opt. Soc. **22**, 174, 1921.

zwei Reihen von Gummipfropfen bestand, zwischen denen eine hölzerne Zwischenlage angebracht wurde. Um die Luftströmungen zu vernichten, wurde der Apparat mit hölzernen Deckeln zugedeckt. Während des Photographierens wurde im Zimmer, wo sich der Apparat befand, sowie in den Nachbarzimmern jede Bewegung vermieden. Infolge der verhältnismäßig kurzen Belichtungsdauer übte die Temperaturausdehnung keinen schädlichen Einfluß aus. Das Photographieren der Interferenzbilder geschah mit Hilfe eines selbstgemachten photographischen Apparates mit einem Objektiv von kurzer Brennweite ($f = 25$ mm), letzteres, um die Belichtungsdauer möglichst zu verringern. Anfangs wurden Apparate mit größerer Brennweite angewandt, jedoch wurden diese durch andere, von immer kleinerer Brennweite ersetzt; dadurch wurde die Belichtungszeit schließlich auf eine Minute reduziert.

Als monochromatische Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus, weil sie die hellste unter den dem Verfasser zur Verfügung stehenden Quecksilberlampen war. Durch ein Lichtfilter von der Firma Wratten (N 77) wurde aus dem Spektrum des Quecksilberbogens die Linie 5461 Å ausgeblendet. Als Beispiel ist in der Fig. 1 eine Aufnahme wiedergegeben, welche ein bei der Untersuchung eines photographischen Objektivs von Cooke (process lens $f = 330$ mm, series V) erhaltenes Interferenzbild darstellt. Dabei befand sich das Zentrum des konvexen Spiegels im „besten" Brennpunkt des Objektivs; unter „bestem" Brennpunkt verstehen wir den Punkt der optischen Hauptachse von der Beschaffenheit, daß die Anzahl der Interferenzkurven am kleinsten ist, wenn das Zentrum des konvexen Spiegels mit ihm zusammenfällt. Die Fig. 2 stellt eine analoge Aufnahme dar, die aber mit dem Objektiv eines kleinen Merzschen Fernrohres ($f = 660$ mm) erhalten wurde, wobei die Verrückung des Zentrums des konvexen Spiegels 2 mm betrug (vom Brennpunkt der paraxialen Strahlen gerechnet).

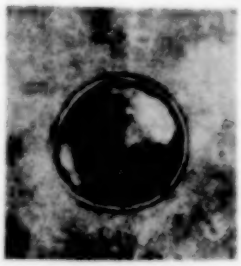


Fig. 1.

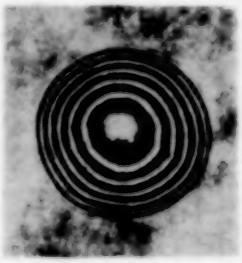


Fig. 2.

Die Messung der Abstände auf den Negativen geschah mit Hilfe eines Zeissschen Koordinatenmikroskops. Die Brennweite der optischen Systeme wurde mit einem Abbeschen Phokometer bestimmt; das Twymansche Interferometer wurde für diesen Zweck aus dem Grunde nicht benutzt, weil seine Skale keiner besonderen Prüfung unterworfen war.

§ 3. Die Anwendung der Hartmannschen Methode. Bei der Bestimmung der Aberrationen nach der Hartmannschen Methode wurde eine große optische Bank (8 m Länge) verwendet. Die Lichtquelle (Kohlenbogen) befand sich in einem Abstand von 30 m vom untersuchten optischen System. Um möglichst monochromatisches Licht zu erhalten, wurde ein Wrattensches Lichtfilter (N 74) angewandt; die

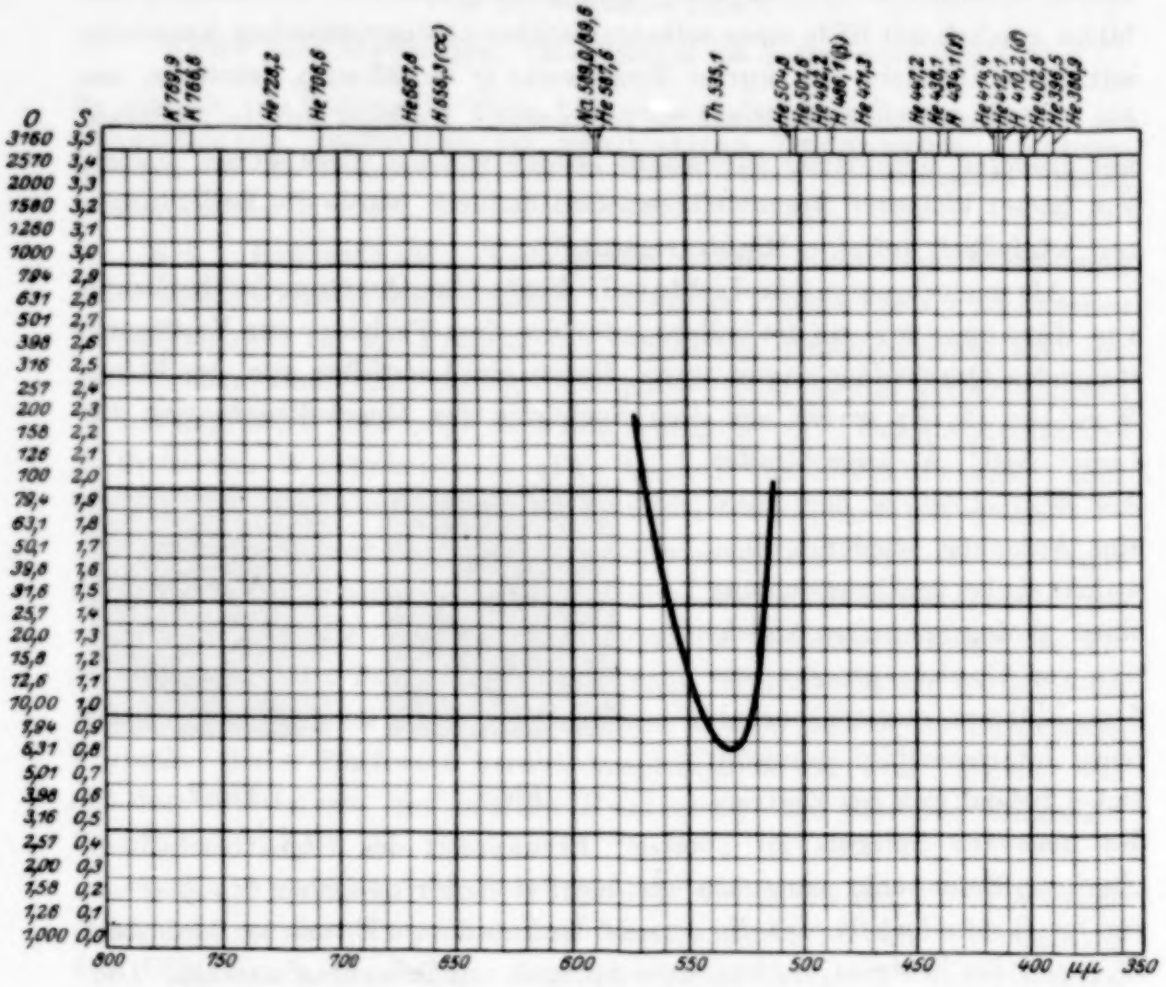


Fig. 3.

nach den Messungen des photographischen Laboratoriums des Optischen Instituts erhaltene Absorptionskurve dieses Lichtfilters ist in Fig. 3 abgebildet. Dies Lichtfilter wurde aus folgenden Gründen gewählt: erstens liegt sein Absorptionsminimum in der Nähe von 5340 Å, d. h. in der Nähe der Linie 5461 Å, mit der gearbeitet wurde; zweitens aber schneidet dies Lichtfilter einen Bereich des Spektrums aus, der enger ist als diejenigen, welche von anderen dem Verfasser zur Verfügung stehenden

Lichtfiltern ausgeschnitten werden. Der Fehler, der dadurch entsteht, daß man bei der Anwendung der Twymanschen und der Hartmannschen Methode mit einem Lichte von etwas verschiedener Wellenlänge operiert, wird unten bei der Untersuchung der positiven Linse bestimmt.

Die Blende, welche bei der Untersuchung der optischen Systeme verwendet wurde, besaß Öffnungen von 1 mm Durchmesser, deren gegenseitige Abstände etwa 3,5 mm betrugen.

Außerfokale Aufnahmen wurden auf den mit Pinaverdol sensibilisierten „Monarch"-Platten erhalten; die Belichtungszeit schwankte zwischen 10 und 15 Minuten. Die Ausmessung der Negative sowie die Bestimmung der Abstände zwischen den Öffnungen wurden mit Hilfe eines Zeissschen Komparators ausgeführt.

Da sich die Lichtquelle nicht im Unendlichen, sondern in einem Abstande von 30 m befand, die Aberrationen im Twymanschen Interferometer aber im Hauptbrennpunkt erhalten wurden, wurde eine Korrektion eingeführt; der Betrag dieser Korrektion wird in § 4 angegeben werden.

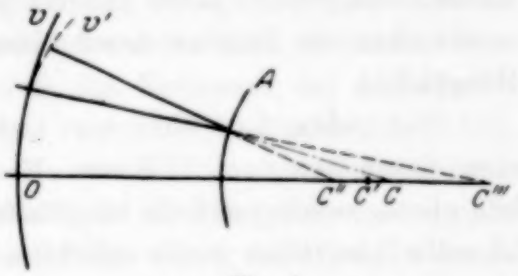


Fig. 4.

§ 4. Quantitative Beobachtungen. a) Positive Linse. In der zitierten Arbeit des Verfassers ist eine Formel angegeben, welche die longitudinale sphärische Aberration aus der im Twymanschen Interferometer beobachteten Gangdifferenz zu berechnen erlaubt. Diese Formel lautet:

$$\frac{1}{z}\frac{d\Delta_1}{dz}\left(1+\frac{3}{2}z^2-\frac{1}{fz}\frac{d\Delta}{dz}+\cdots\right)=\alpha+\alpha'+a+a'. \qquad (1)$$

Die Bezeichnungen sind hier die früheren (s. Fig. 4). OV ist die ideelle sphärische Welle; OV' die durch das untersuchte optische System hindurchgegangene reelle Welle; A der konvexe Spiegel des Interferometers; $C'C''=\alpha$ die longitudinale sphärische Aberration; $C'C=a$ die Verschiebung des Zentrums des sphärischen Spiegels vom Brennpunkt der paraxialen Strahlen; CC''' bezeichnen wir mit $\alpha'+a'$; Δ_1 ist die beobachtete Gangdifferenz in der betreffenden Zone: $z=\frac{y}{f}$, wo y die Zonenhöhe und f die Hauptbrennweite bezeichnet. Da nun

$$\frac{1}{\alpha+a}+\frac{1}{\alpha'+a'}=\frac{2}{\alpha'+a'}\left(1+\frac{\alpha'+a'}{r}\cos\varphi\right)$$

ist, können wir die Formel (1) in der Form

$$\frac{1}{z}\frac{d\Delta_1}{dz}\left(1+\frac{3}{2}z^2-\frac{1}{fz}\frac{d\Delta_1}{dz}+\cdots\right)=2\alpha\left(1+\frac{\alpha}{r}+\frac{2a}{r}+\cdots\right)$$
$$+2a\left(1+\frac{a}{r}-z^2\frac{a}{r}+\cdots\right) \quad (2)$$

schreiben.

Die Formel (2) ist im allgemeinen Falle der longitudinalen sphärischen Aberration gültig. Vernachlässigt man die Korrektionsglieder, so erhält man die einfache Formel

$$\frac{1}{z}\frac{d\Delta}{dz}=2\alpha+2a. \quad (3)$$

Bedient man sich der Formel (3), so begeht man einen Fehler von 1 bis 2 Proz.

Zum Beweise der experimentellen Anwendbarkeit der Formel (2) wurden eine positive Linse und ein photographisches Objektiv von Zeiss untersucht; das letztere besaß einen Astigmatismus auf der optischen Hauptachse.

Wir gehen nun über zur Untersuchung der positiven Linse mit einer Brennweite von 157,5 mm. Es wurde das entsprechende Interferenzbild photographiert und die longitudinale sphärische Aberration berechnet. Dieselbe Aberration wurde außerdem nach der Hartmannschen Methode sowie nach einer Methode, die wir „Methode der Verschiebung des Spiegelzentrums" nennen wollen, bestimmt.

Die letztere Methode besteht in der Messung der Verrückung des Zentrums des konvexen Spiegels des Twymanschen Interferometers; der Spiegel wird nämlich durch die Brennpunkte verschiedener Zonen des untersuchten optischen Systems bewegt. Die Lage des Zentrums des Spiegels im Brennpunkt irgend einer Zone erkennt man nach dem Charakter des Interferenzbildes, denn die „Zone im Brennpunkt" kennzeichnet sich durch besonders breite Abstände zwischen den Interferenzkurven.

Die Messungen nach dieser Methode waren bereits vollendet, als die Arbeit von J. W. Perry[1]) eintraf, aus welcher ersichtlich ist, daß eine ähnliche Methode auch in England Anwendung findet.

Die Resultate sind in der Tabelle 1 gegeben. Die Zahlen der ersten Kolonne wurden nach der Formel (2) berechnet und die der zweiten nach der Methode der Verschiebung des Spiegelzentrums bestimmt.

---

[1]) J. W. Perry. Trans. Opt. Soc. **25**, Nr. 3, 1923/24.

Die in der Tabelle 1 angeführten Zahlen stimmen miteinander in den Grenzen der Beobachtungsfehler überein.

Tabelle 1.

y mm	1	2	Differenz zwischen 1 und 2, in Bruchteilen der Brennweite ausgedrückt
10	$0{,}54 \pm 0{,}04$	$0{,}51 \pm 0{,}04$	$1/5180$
15	$1{,}19 \pm 0{,}06$	$1{,}20 \pm 0{,}03$	$1/15750$
20	$2{,}16 \pm 0{,}06$	$2{,}19 \pm 0{,}03$	$1/5180$

Wir gehen nun zu den nach der Hartmannschen Methode erhaltenen Resultaten über. An dieser Stelle müssen wir zwei Umstände erwähnen, nämlich 1. die „Endlichkeit" des Abstandes zwischen der Lichtquelle und der untersuchten Linse und 2. den Unterschied zwischen den Wellenlängen (5461 Å und 5340 Å) des angewandten Lichtes. Durch eine trigonometrische Durchrechnung (ausgeführt im Rechenbureau des Staatlichen Optischen Instituts) wurden beide erwähnten Umstände aufgeklärt; es erwies sich, daß das Entfernen der Lichtquelle von 30 m ins Unendliche eine Änderung in der longitudinalen Aberration von 0,048 mm zur Folge hat. Der Unterschied in den Wellenlängen, der einer Differenz vom Betrage 0,00062 im Brechungsindex entspricht ($n_1 = 1{,}52824$, $n_2 = 1{,}52886$), beeinflußt selbst die dritte Dezimale der longitudinalen Aberration nicht.

Zur Ermöglichung der genannten Durchrechnungen wurden mit Hilfe eines Immersionsrefraktometers die Brechungsindizes und die Dispersion bestimmt und mit Hilfe eines Bambergschen Sphärometers die Krümmungsradien der untersuchten Linse gemessen.

Die Messungsresultate sind in der Tabelle 2 und in der Fig. 6 wiedergegeben.

Tabelle 2.

y mm	a [nach der Formel (2)] mm	a (nach der Methode von Hartmann) mm	y mm	a [nach der Formel (2)] mm	a (nach der Methode von Hartmann) mm
0	0	0	13,88	—	— 1,05
3,20	— 0,05	—	13,93	— 1,05	—
3,47	—	— 0,05	16,23	— 1,45	—
5,38	— 0,12	—	17,52	—	— 1,71
6,87	— 0,26	—	18,64	— 1,88	—
6,96	—	— 0,20	20,27	— 2,22	—
8,86	— 0,42	—	20,90	—	— 2,55
10,39	—	— 0,55	21,25	— 2,44	—
10,67	— 0,62	—	21,62	— 2,53	—
11,86	— 0,78	—			

Die Unsicherheit in der Messung der Abstände auf dem Negativ betrug etwa 0,003 bis 0,004 mm, woraus sich der absolute Fehler in der longitudinalen Aberration zu 0,009 bis 0,06 mm ergibt (je nach der Entfernung von der Mitte der Linse). Betrachten wir die Kurve der Fig. 6 und beachten wir, daß der Fehler der Interferenzmethode kleiner als 0,06 mm ist, so finden wir, daß alle nach der Hartmannschen Methode erhaltenen Punkte, mit Ausnahme eines einzigen Punktes A, in genügender Nähe zur Kurve liegen. Der Punkt A liegt etwa 0,2 mm seitwärts, d. h. etwas weiter als zu erwarten war. Wahrscheinlich erklärt sich dieser Umstand durch einen Fehler im sphärischen Spiegel des Interferometers, denn in der Fig. 5, wo beide Reihen von Punkten auf einem und demselben Apparat und mit einem und demselben sphärischen Spiegel erhalten waren, ist keine analoge Abweichung vorhanden.

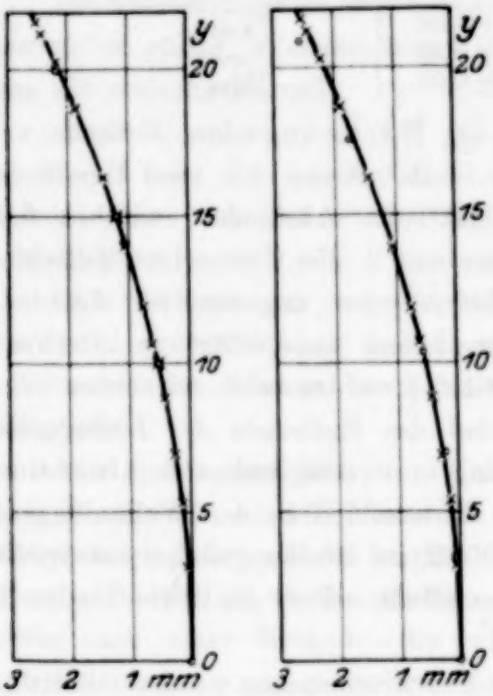


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 5. × berechnet nach Formel (2).
○ gemessen nach der Methode der Verschiebung des Spiegelzentrums.

Fig. 6. × berechnet nach Formel (2).
○ nach Hartmann.

b) Das photographische Objektiv von Zeiss. Es wurde ein Zeissscher Anastigmat älteren Typus untersucht, welcher Astigmatismus auf der optischen Hauptachse aufwies; der letztere Umstand war aus dem Grunde von Interresse, weil man gleichzeitig mit der Bestimmung der longitudinalen Aberration auch die astigmatische Differenz finden konnte.

Der Lage des Spiegelzentrums entsprechend ändert sich das Interferenzbild. Als Beispiele mögen die in den Fig. 7 und 8 wiedergegebenen Interferenzbilder dienen, die mit dem Zeissschen Objektiv erhalten wurden. Es ist klar, daß eine Berechnung nach der Formel (2) der in den Fig. 7 und 8 enthaltenen Daten zu übereinstimmenden Resultaten führen muß. Eine derartige Übereinstimmung findet auch wirklich statt, wie es aus der in der Fig. 9 abgebildeten Kurve ersichtlich ist.

Ferner wurde ein Vergleich der nach beiden (der Interferenz- und der Hartmannschen) Methoden erhaltenen sphärischen Aberrationen und der astigmatischen Differenz des erwähnten Zeissschen Objektivs vorgenommen. Zu diesem Zweck wurde mit beiden Methoden die longitudinale Aberration für zwei einander senkrechte Ebenen bestimmt (Richtungen ab und cd der Fig. 7). Der absolute Fehler bei der Bestimmung der longitudinalen Aberration nach der Hartmannschen

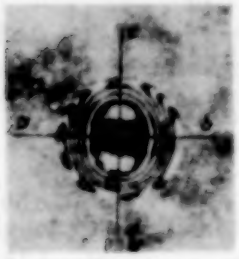


Fig. 7.

Fig. 8.

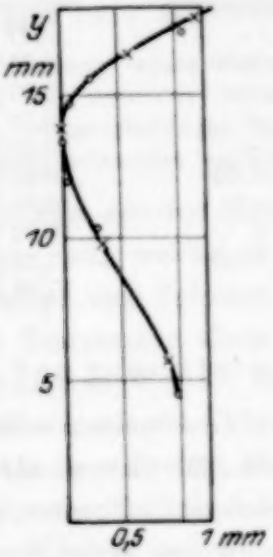


Fig. 9.

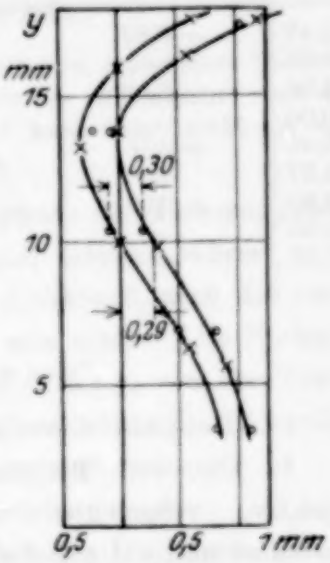


Fig. 10.

Fig. 9. × berechnet nach Fig. 7.
○ berechnet nach Fig. 8.

Fig. 10. × berechnet nach Formel (2).
○ nach Hartmann.

Methode betrug (für $y = 10$ mm) 0,04 mm; derselbe Fehler erreichte bei Anwendung der Interferenzmethode 0,03 mm.

Die Resultate sind, für die Richtungen ab und cd, in den Tabellen 3 und 4 angeführt.

Diese Resultate sind in der Fig. 10 graphisch dargestellt. Die Kurven der Fig. 9 und 10 sind nicht bis zu der Abszissenachse geführt, denn beide Methoden liefern in der Nähe von $y = 0$ sehr unzuverlässige Resultate. Die Betrachtung der Kurven 9 und 10 führt uns, ebenso wie in § 4a, zum Schluß über die Anwendbarkeit der Formel (2) auf die quantitative Bestimmung der longitudinalen Aberration mit Hilfe des Twymanschen Interferometers.

Ferner ersieht man, daß für die „zonale astigmatische Differenz" die Zahlen 0,30 mm und 0,29 mm erhalten sind, deren Differenz die

Unsicherheit der Messungen nicht übertrifft. Unter der „zonalen astigmatischen Differenz" verstehen wir die größte Differenz der Brennweiten unendlich dünner Bündel, welche durch eine gegebene Zone hindurchgehen und in zueinander senkrechten Ebenen liegen.

Tabelle 3.

y	Hartmannsche Methode	Interferenzmethode
3,47	— 0,82	—
6,33	—	— 0,59
6,96	— 0,50	—
10,00	—	0
10,39	+ 0,10	—
13,27	—	+ 6,63
13,82	+ 0,22	—
15,95	—	0
17,61	—	— 0,60

Tabelle 4.

y	Hartmannsche Methode	Interferenzmethode
3,47	— 1,12	—
5,65	—	— 0,88
6,96	— 0,82	—
9,78	—	— 0,34
10,39	— 0,20	—
13,82	+ 0,07	—
13,85	—	0
16,32	—	— 0,59
17,37	— 1,02	—
17,58	—	— 1,18

Zusammenfassung und Schluß.

Die Resultate dieser Arbeit können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die von Twyman für die qualitative Untersuchung der Objektive vorgelegte Interferenzmethode wurde quantitativ ausgearbeitet und auf experimentellem Wege geprüft.

2. Zum Vergleich der quantitativen Interferenzmethode mit der Hartmannschen Methode wurde die longitudinale Aberration und die astigmatische Differenz für einige optische Systeme mit Hilfe beider Methoden bestimmt.

Die Messungen nach der Hartmannschen Methode wurden unter der Leitung von M. Romanowa ausgeführt. Die Brechungsindizes und die Dispersion wurden liebenswürdigerweise von G. Rautian gemessen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich Herrn Prof. D. S. Rogestwenski meinen innigsten Dank für das vorgeschlagene Thema aussprechen.

Leningrad, Staatliches Optisches Institut, Juli 1924.

Bemerkung über den Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme c_v, der inneren Energie U und der Zustandsgleichung der Körper auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Von **Helmuth Hausen** in Pullach bei München.

[Entgegnung auf die gleichnamige Arbeit von Herrn Witold Jazyna[1])].

(Eingegangen am 6. September 1924.)

Die von Jazyna gegebene Ableitung seines sogenannten reziproken Theorems, wonach die Zustandsgleichung von van der Waals im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz stehen soll, ist unvollständig und kann daher nicht als stichhaltig betrachtet werden.

Herr Jazyna will aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgern, daß für alle Körper, für welche die spezifische Wärme c_v nur von der Temperatur, aber nicht vom Volumen v abhängt, auch die innere Energie eine Funktion der Temperatur allein sein muß. Alle Zustandsgleichungen, wie die von van der Waals, bei denen c_v von der Temperatur allein, U aber außerdem auch vom Volumen abhängig ist, sollten hiernach im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz stehen.

Gegen diese Schlußfolgerung ist folgendes einzuwenden:

1. Die Gleichheit der Flächen im p, v- und T, s-Diagramm gilt nur für geschlossene umkehrbare Kreisprozesse oder mit anderen Worten: nur für allseitig begrenzte Flächen. Es ist daher notwendig, für den von Herrn Jazyna gewählten Prozeß nicht nur eine obere, sondern auch eine untere Temperaturgrenze vorzuschreiben, so daß dieser Vorgang einen geschlossenen Kreisprozeß zwischen zwei Isochoren und zwei Isothermen (bzw. einer Isotherme und einer beliebigen unteren Begrenzungslinie) darstellt. Auch die bei der unteren Temperaturgrenze auftretenden Wärme- und Arbeitsbeträge sind mit zu berücksichtigen.

Über diese untere Temperaturgrenze macht Herr Jazyna keinerlei Angabe. Da er nur die bei der oberen Isotherme auftretende Wärmemenge in Betracht zieht, so hat jedoch seine Ableitung nur dann einen Sinn, wenn man die untere Begrenzungslinie so wählt, daß bei ihr keine Wärme aufgenommen oder abgegeben wird, wenn man sie also nach $T = 0$ verlegt. Dann läßt sich im Anschluß an den Gedankengang des Herrn Jazyna folgern, daß die bei der oberen Isotherme zwischen 1 und 2 zugeführte Wärme Q gleich der während des Kreisprozesses gewonnenen

[1]) ZS. f. Phy. **25**, 133, 1924.

Arbeit AW ist. Diese Arbeit W ist gleich der Differenz aller während des Kreisprozesses abgegebenen und aufgenommenen Arbeitsbeträge; da ferner bei den bei $dv = 0$ verlaufenden Zustandsänderungen keine Arbeitsbeträge auftreten, so ist also W gleich der Differenz der Arbeitsbeträge, die bei der in der Figur S. 134 zwischen 1 und 2 verlaufenden Isotherme und bei $T = 0$ geleistet werden.

Nach Herrn Jazyna ist W unmittelbar gleich der Arbeit, welche bei der oberen Temperatur zwischen 1 und 2 geleistet wird.

Nach dem Vorhergehenden setzt dies voraus, daß bei einer bei $T = 0$ stattfindenden Volumenänderung keine Arbeit geleistet oder aufgewendet wird. Über die Zulässigkeit dieser Voraussetzung sagt jedoch der zweite Hauptsatz nichts aus. Es ist vielmehr anzunehmen, daß sie im allgemeinen nicht zutrifft, da z. B. eine kleine Volumenänderung eines festen Körpers auch bei $T = 0$ einen merklichen Arbeitsaufwand bedingt.

Herr Jazyna hat diesen wichtigen Punkt in seiner Ableitung überhaupt nicht erwähnt. Da seine weiteren Folgerungen auf der genannten Voraussetzung fußen, so kann es also nicht als bewiesen gelten, daß, wenn c_v unabhängig von v ist, nach dem zweiten Hauptsatz gleichzeitig auch U unabhängig von v sein müßte.

2. Auch wenn die Ableitung des Herrn Jazyna richtig wäre, ließe sich nicht ohne weiteres folgern, daß Zustandsgleichungen, bei denen c_v nur von der Temperatur und nicht vom Volumen abhängt, U aber mit dem Volumen veränderlich ist, dem zweiten Hauptsatz widersprechen.

Alle die genannten Zustandsgleichungen haben nämlich nur einen begrenzten Gültigkeitsbereich (meist nur für das gasförmige und für das Flüssigkeitsgebiet) und sind jedenfalls auf Zustände in der Nähe der Temperatur $T = 0$ nicht mehr anwendbar. Wenn sie für c_v und U eine bestimmte Gesetzmäßigkeit vorschreiben, so gilt diese Gesetzmäßigkeit jedenfalls nur innerhalb des Anwendungsgebietes der Zustandsgleichung und es widerspricht nicht ihrem Sinne, den Verlauf von c_v und U außerhalb dieses Bereiches sich nach einem anderen Gesetze verlaufend zu denken. Denkt man sich z. B. im Falle der van der Waalsschen Zustandsgleichung außerhalb ihres Gültigkeitsbereiches, also etwa zwischen $T = 0$ und $T = \frac{T_k}{2}$ (T_k = kritische Temperatur) die spezifische Wärme c_v mit dem Volumen veränderlich, so ist $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$ bei $T = \frac{T_k}{2}$ im allgemeinen auch in dem Falle von Null verschieden, daß bei $T = 0$ die

Volumenänderung ohne Arbeitsleistung erfolgt, d. h. $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0$ ist. Wenn nun c_v oberhalb $T = \frac{T_k}{2}$ nur noch von der Temperatur, aber nicht vom Volumen abhängt, so zeigt die innere Energie U bei allen Temperaturen oberhalb $\frac{T_k}{2}$ dieselbe Abhängigkeit vom Volumen, wie sie bei $T = \frac{T_k}{2}$ gefunden wurde, d. h. $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$ hat einen im allgemeinen endlichen, von der Temperatur unabhängigen Wert, wie es auch im Gültigkeitsbereich der van der Waalsschen Gleichung zutrifft. Hiermit ist also die obige Behauptung bewiesen, daß es auch dann, wenn die Ableitung des Herrn Jazyna einwandfrei wäre, dem zweiten Hauptsatz durchaus nicht widersprechen müßte, daß bei irgend einem Körper in einem begrenzten, aber vielleicht doch sehr weiten Bereich die innere Energie U sich mit dem Volumen ändert, obwohl hier c_v eine Funktion der Temperatur allein ist.

Es sei auch noch auf folgendes hingewiesen:

Da sich nach der van der Waalsschen Gleichung unter Anwendung des zweiten Hauptsatzes erfahrungsgemäß alle Zustandseigenschaften, wie z. B. die spezifische Wärme c_p und der Thomson-Joule-Effekt, fast ausnahmslos wenigstens in ihrem allgemeinen Verlauf richtig wiedergeben lassen, so erscheint es schon von vornherein unwahrscheinlich, daß ein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz besteht. Denn ein solcher müßte sich wohl auch noch in irgend einer anderen Hinsicht geltend machen, als nur in dem von Herrn Jazyna erwähnten Fall. Aber auch bei anderen Zustandsgleichungen würde ein solcher Widerspruch überraschen; denn die Werte für $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$ werden aus einer gegebenen Zustandsgleichung unter Anwendung des zweiten Hauptsatzes bestimmt, da ja der Ableitung der hierzu benötigten Formeln

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

und

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

bekanntlich der zweite Hauptsatz zugrunde liegt.

Zur physikalischen Begründung des sogenannten „reziproken Theorems".

Entgegnung auf die gleichnamige Arbeit von Herrn Witold Jazyna[1]).

Von **H. Hausen** in Pullach b. München.

(Eingegangen am 13. November 1924.)

Es wird gezeigt, daß die von Jazyna gegebene physikalische Begründung seines sogenannten reziproken Theorems lückenhaft ist und nicht als Stütze dieses Theorems gelten kann.

In meiner Entgegnung[2]) auf die frühere Arbeit von Herrn Jazyna habe ich darauf hingewiesen, daß es für die Begründung des „reziproken Theorems" erforderlich ist, sich bei dem zum Beweis benutzten Prozeß auch über die an der unteren Temperaturgrenze (oder Druckgrenze) stattfindenden Vorgänge Rechenschaft zu geben, und daß man die Ableitung des Herrn Jazyna nur dann sinngemäß durchführen kann, wenn man hierfür die Isotherme $T = 0$ zugrunde legt. Aus der vorliegenden Veröffentlichung[1]) geht nun hervor, daß Herr Jazyna die Bedeutung der unteren Temperaturgrenze für seine Beweisführung selbst erkannt hat, und zwar kommt er zu dem folgerichtigen Schluß, daß bei Gültigkeit des reziproken Theorems „für Systeme, die der Eigenschaftsbedingung $C_v = f(T)$ folgen, die Nulldruckisobare $p = 0$ mit der Nullpunktsisotherme $T = 0$ zusammenfällt". Herr Jazyna bezeichnet diesen Umstand selbst als wesentliche Bedingung für die Vollständigkeit seines Theorems und betont auch die Notwendigkeit einer entsprechenden Begründung. Während nun Herr Jazyna den formalen Beweis für die Gültigkeit der genannten Bedingung überhaupt schuldig bleibt, versucht er wenigstens eine physikalische Begründung zu geben.

Im folgenden wird nachgewiesen, daß auch diese physikalische Begründung lückenhaft ist und daher nicht als stichhaltig betrachtet werden kann.

Für seine Beweisführung benutzt Herr Jazyna die aus den Gleichungen von Wohl und von van der Waals errechneten Nulldruckisobaren. Für diejenigen Abschnitte dieser Nulldruckisobaren, für welche die Temperatur mit wachsendem Volumen abnimmt, ist ein negativer Wert

---

[1]) ZS. f. Phys. **27**, 254, 1924.

[2]) Vgl. ebenda **30**, 277—279, 1924.

für die spezifische Wärme c_p zu erwarten, weil im allgemeinen mit wachsendem Volumen auch die Entropie zunimmt[1]).

Herr Jazyna zieht hieraus folgende Schlüsse:

1. daß nach dem zweiten Hauptsatze für dieselben Zustände, für welche $c_p < 0$ gefunden wurde, auch c_v negativ sein müsse;

2. daß dieser negative Wert von c_v physikalisch unwahrscheinlich sei.

Aus diesem unwahrscheinlichen Verhalten folgert dann endlich Herr Jazyna unter Einschaltung einer kleinen Zwischenbetrachtung, daß die Bedinguug $c_v = f(T)$ (d. h. c_v unabhängig vom Volumen) vom physikalischen Standpunkt aus zu der notwendigen Annahme führe, daß die Nulldruckisobare $p = 0$ mit der Isotherme $T = 0$ zusammenfällt.

Abgesehen davon, daß es von vornherein bedenklich erscheint, die Zustandsgleichungen von Wohl und van der Waals zum Zwecke einer physikalischen Begründung bis zu so tiefen Temperaturen und Drucken zu extrapolieren und aus einem lediglich als unwahrscheinlich erkannten Verlauf auf die Notwendigkeit einer bestimmten Annahme zu schließen, ist gegen die Beweisführung des Herrn Jazyna noch folgendes einzuwenden:

1. Aus der Tatsache, daß c_p negativ wird, folgt nicht, daß auch c_v negativ sein muß. Nach dem zweiten Hauptsatz ist nämlich

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p .$$

Wendet man diese Beziehung z. B. auf die van der Waalssche Gleichung in der reduzierten Form

$$\left(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2}\right)(3\,\mathfrak{v} - 1) = 8\,\mathfrak{t} \qquad (1)$$

an, so erhält man zunächst allgemein

$$c_p - c_v = R \cdot \frac{\mathfrak{t}}{\mathfrak{t} - \frac{1}{4}\frac{(3\,\mathfrak{v}-1)^2}{\mathfrak{v}^3}}\,^{2}). \qquad (2)$$

Für $\mathfrak{p} = 0$ (und für endliche Werte von v) ist nach Gleichung (1)

$$\mathfrak{t} = \frac{3}{8} \cdot \frac{3\,\mathfrak{v} - 1}{\mathfrak{v}^2} . \qquad (3)$$

---

[1]) Letzteres trifft allerdings nicht immer zu, so z. B. nicht bei Wasser zwischen 0^0 und $+ 4^0$ C, bei welchem mit wachsendem Volumen (d. h. abnehmender Temperatur) die Entropie abnimmt; doch besteht zunächst kein Grund, auch im vorliegenden Falle ein solches abnormales Verhalten vorauszusetzen.

[2]) Vgl. z. B. W. Schüle, Technische Thermodynamik **2**, 34, 1920, 3. Aufl. Berlin, Springer.

Durch Einsetzen von (3) in (2) ergibt sich beim Druck $\mathfrak{p} = 0$:

$$c_p - c_v = -R\frac{\mathfrak{v}}{\mathfrak{v} - \frac{2}{3}}. \qquad (4)$$

Für $\mathfrak{v} > {}^2/_3$ (oder $v > 2b$), d. h. gerade in demjenigen Teil der Nulldruckisobare, in welchem die Temperatur mit wachsendem Volumen abnimmt, ist hiernach die Differenz $c_p - c_v$ stets negativ, und zwar dem Absolutwert nach größer als R. Für $\mathfrak{v} = 1$ errechnet sich z. B für ein Mol ($R \sim = 2$)

$$c_p - c_v = -6,$$

für $\mathfrak{v} = 2$ entsprechend

$$c_p - c_v = -3.$$

Hiernach ist es je nach dem Absolutwert von c_p, der ja durch die Zustandsgleichung allein nicht bestimmt ist, durchaus möglich, daß wenigstens auf einem Teil des fraglichen Astes der Nulldruckisobare c_v positiv ist, obwohl hier $c_p < 0$. Nach Gleichung (4) könnte sogar c_v im ganzen Bereiche des abfallenden Astes jeden beliebigen positiven Wert zwischen 0 und $+ R$ annehmen, wenn man den absoluten Wert von c_p klein genug wählt.

2. Die Behauptung, daß ein Negativwerden von c_p und c_v auf dem fraglichen Stück der Nulldruckisobare unwahrscheinlich ist, läßt sich deshalb nicht aufrecht erhalten, weil, wie aus dem nachfolgenden hervorgeht, die Zustände auf dem abfallenden Ast überhaupt nicht physikalisch realisierbar sind. Unterhalb des kritischen Druckes besteht nämlich jede Isobare aus drei Stücken; eines mit kleinen Volumina für den flüssigen bzw. festen Zustand, eines mit sehr großen Volumina für den gasförmigen Zustand und ein mittleres Stück, auf dem ein stabiles Gleichgewicht unmöglich ist und bei dem daher der Körper praktisch fast immer in zwei Phasen zerfällt (flüssige bzw. feste und dampfförmige Phase). Während an den äußersten Teilen des mittleren Kurvenstückes noch ein labiles Gleichgewicht sich erhalten und auch praktisch beobachtet werden kann, ist der zwischenliegende Teil physikalisch überhaupt nicht realisierbar, da in diesem Gebiet $\left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{v}}\right)_t > 0$, d. h. eine Druckerhöhung eine Volumenvergrößerung zur Folge haben müßte. Auch der abfallende Ast der Nulldruckisobare $\mathfrak{p} = 0$ gehört diesem physikalisch nicht realisierbaren Zustandsgebiet an. Aus Gleichung (1) folgt zunächst

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{v}}\right)_t = \frac{6}{\mathfrak{v}^3} - \frac{3 \cdot 8\mathfrak{t}}{(3\mathfrak{v} - 1)^2}.$$

Setzt man für $\mathfrak{p} = 0$ die Temperatur t nach Gleichung (3) ein, so ergibt sich

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{v}}\right)_t = \frac{3}{\mathfrak{v}^2} \cdot \frac{3\mathfrak{v} - 2}{3\mathfrak{v} - 1}.$$

Der Wert von $\left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{v}}\right)_t$ ist hiernach positiv für alle endlichen Werte von $\mathfrak{v}$ zwischen $\mathfrak{v} = {}^2/_3$ und $\mathfrak{v} = \infty$[1]), also gerade auf dem von Herrn Jazyna benutzten abfallenden Ast, womit die obige Behauptung bewiesen ist. Daß einem solchen physikalisch nicht existenzfähigen Zustand physikalisch unmögliche Eigenschaften, wie z. B. abnorme Werte der spezifischen Wärme entsprechen, ist an sich durchaus nicht unwahrscheinlich. Bedenklich aber ist es, aus einem solchen nicht realisierbaren Zustand Folgerungen zu ziehen, die als ein allgemein gültiges Kriterium für die Zustandsgleichungen betrachtet werden sollen.

Wurde somit nachgewiesen, daß die von Herrn Jazyna gegebene physikalische Begründung des reziproken Theorems als nicht stichhaltig anzusehen ist, so sei auch noch auf eine überraschende und wenig glaubhafte Folgerung hingewiesen, die sich aus der Anwendung dieses Theorems ergibt.

Den Ausdruck $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$ kann man bekanntlich als den sogenannten inneren Druck[2]) auffassen, der durch die Molekularkräfte (Anziehungs- und Abstoßungskräfte, Dissoziationsbestreben usw.) verursacht wird und zur Wirkung des äußeren Druckes hinzutritt. Macht man die in erster Annäherung zulässige Annahme, daß der innere Druck einen im allgemeinen endlichen, aber von der Temperatur unabhängigen Wert hat, so wird

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} = 0$$

und da dies auch gleich $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$ ist, so folgt weiter, daß in diesem Falle c_v vom Volumen unabhängig ist. Nach dem reziproken Theorem müßte

---

[1]) Außerdem noch für alle Werte von $\mathfrak{v}$, die kleiner sind als $\mathfrak{v} = {}^1/_3$, d. h. kleiner als das Kovolumen. Einem stabilen Zustand entsprechen lediglich die Werte $\mathfrak{v} = {}^1/_3$ (fest) und $\mathfrak{v} = \infty$ (dampfförmig). Labil ist der Zustand zwischen $\mathfrak{v} = {}^1/_3$ und $\mathfrak{v} = {}^2/_3$ (Überhitzung im festen Zustand).

[2]) Vgl. z. B. A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, S. 125. 2. Aufl., Leipzig 1924. Diese Auffassung ist zwar nicht in allen Fällen streng richtig, doch behalten die nachfolgenden Betrachtungen auch dann noch ihre Gültigkeit, wenn man für $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$ eine exaktere Bezeichnung einführt.

dann aber auch $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0$ sein, was mit der ursprünglichen Annahme im Widerspruch steht. So folgt z. B. aus dem reziproken Theorem für die van der Waalssche Zustandsgleichung, bei welcher der innere Druck den Wert

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}$$

hat, daß dieser innere Druck eben nicht gleich a/v^2, sondern gleich Null sein müsse. Dieser Widerspruch läßt sich nur auf zweierlei Weise erklären, indem man entweder 1. in Übereinstimmung mit dem reziproken Theorem die Annahme eines temperaturunabhängigen inneren Druckes als mit dem zweiten Hauptsatz unvereinbar erklärt, oder 2. das reziproke Theorem selbst als eine vorerst unbewiesene Vermutung ablehnt. Da es wenig glaubhaft erscheint, daß temperaturunabhängige Molekularkräfte unmöglich sind, so dürfte der letztere Standpunkt am meisten gerechtfertigt sein, solange wenigstens Herr Jazyna keine befriedigende Begründung seines Theorems erbracht hat.

Über die effektive Wellenlänge von Farbgläsern bei der optischen Pyrometrie.

Von **F. Henning** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 26. November 1924.)

Auf Grund theoretischer Betrachtungen wird die effektive Wellenlänge eines Farbglases als Funktion der Farbtemperatur des durch das Farbglas gesehenen Strahlers dargestellt und mit der effektiven Wellenlänge in Beziehung gebracht, die bei der Helligkeitsvergleichung zweier Strahler verschiedener Farbtemperatur anzunehmen ist. Die so gewonnenen Ausdrücke werden durch die von Forsythe und Hoffmann berechneten Werte für die effektive Wellenlänge des Schottschen Rotglases F 4512 bestätigt.

§ 1. Einleitung. Das optische Pyrometer nach Holborn und Kurlbaum ist für gewöhnlich mit einem roten Farbglas ausgerüstet. Ohne ein solches Farbglas, durch das man den Wellenlängenbereich bei der Beobachtung begrenzt, gelingt die Messung nicht, da in fast allen Fällen der betrachtete Strahler eine andere Farbe besitzt als der Glühfaden der Pyrometerlampe. Ferner kann man das Helligkeitsverhältnis, auf dessen Bestimmung die optische Temperaturmessung von Strahlern großer Intensität beruht, nur dann berechnen, wenn eine bestimmte Wellenlänge angenommen wird.

§ 2. Die effektive Wellenlänge in Abhängigkeit von dem Strahler. Diese sogenannte effektive Wellenlänge hängt außer von der spektralen Durchlässigkeit des Rotglases und von der Farbenempfindlichkeit des Auges wesentlich von der Energieverteilung des Strahlers im sichtbaren Gebiet ab. Definiert man die Farbtemperatur F eines Strahlers als diejenige Temperatur, bei der ein schwarzer Körper im sichtbaren Gebiet die gleiche Energieverteilung besitzt wie jener Strahler, so muß also die effektive Wellenlänge λ_e eines gegebenen Rotglases eine Funktion $\psi(F)$ der Farbtemperatur des Strahlers sein, so daß

$$\lambda_e = \psi(F) \tag{1}$$

zu setzen ist.

Für einen Strahler, der eine scharf definierte Farbtemperatur besitzt, gilt zwischen der Farbtemperatur F und der absoluten schwarzen Temperatur S_λ bei der Wellenlänge λ die Beziehung [1])

$$\frac{1}{S_\lambda} = \frac{1}{F} + \alpha \cdot \lambda, \tag{2}$$

wenn α eine Konstante bezeichnet.

Die Farbtemperatur ändert sich mit der absoluten Temperatur des Strahlers, sie kann aber auch dadurch verändert werden, daß man die Strahlung durch ein Filter treten läßt. Die häufig zur Lichtschwächung verwendeten Rauchgläser wirken als solche die Farbtemperatur verändernden Filter. Durch die Lichtschwächung wird die schwarze Temperatur S des Strahlers herabgesetzt. Besitzt sie vor der Schwächung (ungeschwächt) den Wert S_u und nach der Schwächung (geschwächt) den Wert S_g, so läßt sich vielfach mit genügender Genauigkeit innerhalb eines engen Spektralbereichs, wie er etwa durch das Schottsche Rotglas Nr. 4512 hindurchgelassen wird, die Lichtschwächung bei der Wellenlänge λ durch

$$\frac{1}{S_g} = \frac{1}{S_u} + A + \beta \cdot \lambda \tag{3}$$

darstellen, wenn A und β Konstanten bedeuten. Führt man in Gleichung (3) die schwarze Temperatur der ungeschwächten Strahlung nach Gleichung (2) ein, und unterscheidet man die Farbtemperaturen des ungeschwächten und des geschwächten Lichtes ebenfalls durch die Indizes u und g, so erhält man

$$\frac{1}{F_g} = \frac{1}{F_u} + A = \frac{1}{S_u} + A - \alpha \cdot \lambda. \tag{4}$$

Der Vergleich von Gleichung (3) mit der bekannten Hauptgleichung der Pyrometrie

$$\ln \Phi = \frac{c}{\lambda}\left[\frac{1}{S_u} - \frac{1}{S_g}\right] \quad \text{oder} \quad \frac{1}{S_g} = \frac{1}{S_u} - \frac{\lambda}{c} \ln \Phi \tag{5}$$

lehrt, daß A stets Null ist, wenn der Schwächungsfaktor Φ nicht von der Wellenlänge abhängt. Das trifft zu, wenn die Lichtschwächung durch einen rotierenden Sektor bewirkt wird, oder dadurch, daß man von dem Strahler ein Bild auf einem Magnesiaschirm entwirft. In diesen Fällen ist gemäß Gleichung (4) die Farbtemperatur F_g des geschwächten Lichtes nicht von der Farbtemperatur F_u des ungeschwächten Lichtes verschieden.

---

[1]) Vgl. z. B. F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **29**, 160, 1924.

§ 3. Effektive Wellenlänge beim Vergleich zweier Strahler verschiedener Farbtemperatur. Mittels des optischen Pyrometers vergleicht man die Helligkeit jeden Strahlers indirekt (über die geeichte Pyrometerlampe) mit der Helligkeit eines schwarzen Körpers bestimmter Temperatur. Der schwarze Körper und der Strahler haben im allgemeinen verschiedene Farbtemperaturen, und beide Farbtemperaturen sind von derjenigen der Pyrometerlampe verschieden. In jedem der drei Fälle muß nach Gleichung (1) die effektive Wellenlänge einen anderen Wert haben. Es ist nun die Frage, welche Wellenlänge anzunehmen ist, wenn auf Grund von Gleichung (5) eine Helligkeitsvergleichung zweier Strahler verschiedener Farbtemperatur ausgeführt werden soll. Die Messung ist nur möglich, wenn die effektiven Wellenlängen beider Strahler wenig verschieden sind und die Farbunterschiede vom Auge nicht unmittelbar wahrgenommen werden können. Da bei der Pyrometrie stets auf gleiche Helligkeit beider Strahler eingestellt wird, so ist kein Grund, eine der beiden effektiven Wellenlängen zu bevorzugen. Man wird somit darauf geführt, bei der Helligkeitsvergleichung das Mittel der effektiven Wellenlängen oder in Rücksicht auf Gleichung (5) das Mittel aus den reziproken Werten der beiden effektiven Wellenlängen anzunehmen. Die folgenden Betrachtungen führen zu besonders einfachen Verhältnissen, wenn mit dem Mittel aus den reziproken effektiven Wellenlängen gerechnet wird.

Es mögen die Helligkeiten H_1 und H_2 zweier selektiver Strahler 1 und 2, deren Farbtemperaturen die Werte F_1 und F_2 besitzen, miteinander verglichen werden. Gelten für die effektiven Wellenlängen λ_1 und λ_2 des Farbglases in den beiden Fällen die Beziehungen $\frac{1}{\lambda_1} = f(F_1)$ und $\frac{1}{\lambda_2} = f(F_2)$, so soll bei der Helligkeitsvergleichung beider Strahler die für Gleichung (5) maßgebende Wellenlänge λ_{21} durch

$$\frac{1}{\lambda_{21}} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}\right) = \frac{1}{2}\Big[f(F_1) + f(F_2)\Big] \tag{6}$$

gegeben sein. Das Helligkeitsverhältnis $H_2 : H_1 = \Phi_{21}$ sei mit Hilfe einer nicht selektiven Lichtschwächung gemessen. Gleichung (5) lautet, wenn die zur Wellenlänge λ_{21} gehörigen schwarzen Temperaturen der beiden Strahler mit S_1 und S_2 bezeichnet werden,

$$\ln \Phi_{21} = \frac{c}{\lambda_{21}}\left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2}\right). \tag{7}$$

Sie geht nach Gleichung (2) bei sinngemäßer Einführung der Konstanten α_1 und α_2 in

$$\ln \Phi_{21} = \frac{c}{\lambda_{21}}\left(\frac{1}{F_1} - \frac{1}{F_2}\right) + c(\alpha_1 - \alpha_2) \tag{6a}$$

über. — Für das Helligkeitsverhältnis $H_3 : H_1 = \Phi_{31}$ zweier selektiver Strahler 3 und 1 mit den Farbtemperaturen F_3 und F_1 gilt entsprechend

$$\frac{1}{\lambda_{31}} = \frac{1}{2}[f(F_1) + f(F_3)] \tag{8}$$

und

$$\ln \Phi_{31} = \frac{c}{\lambda_{31}}\left(\frac{1}{F_1} - \frac{1}{F_3}\right) + c(\alpha_1 - \alpha_3); \tag{8a}$$

endlich gilt für das Helligkeitsverhältnis der beiden Strahler 3 und 2 bei den zugehörigen Farbtemperaturen F_3 und F_2

$$\frac{1}{\lambda_{32}} = \frac{1}{2}[f(F_2) + f(F_3)] \tag{9}$$

und

$$\ln \Phi_{32} = \frac{c}{\lambda_{32}}\left(\frac{1}{F_2} - \frac{1}{F_3}\right) + c(\alpha_2 - \alpha_3). \tag{9a}$$

Setzt man nun gemäß dem Substitutionsprinzip der optischen Pyrometrie $\Phi_{32} = \frac{\Phi_{31}}{\Phi_{21}}$, so erhält man aus den Gleichungen (6a), (8a) und (9a)

$$\frac{1}{\lambda_{31}}\left[\frac{1}{F_1} - \frac{1}{F_3}\right] - \frac{1}{\lambda_{21}}\left[\frac{1}{F_1} - \frac{1}{F_2}\right] = \frac{1}{\lambda_{32}}\left[\frac{1}{F_2} - \frac{1}{F_3}\right]. \tag{10}$$

Das Substitutionsprinzip wendet man jedesmal an, wenn man die schwarze Temperatur eines Strahlers messen will. Hierbei wird die Flächenhelligkeit H_1 der Glühlampe des Pyrometers sowohl mit der Flächenhelligkeit H_2 eines schwarzen Körpers (H_1 und H_2 unterscheiden sich wegen des Lichtverlustes im Pyrometer) als auch mit der (etwa durch einen rotierenden Sektor geschwächten) Flächenhelligkeit H_3 eines beliebigen Strahlers verglichen. Man nimmt an, daß durch einfache Division der beiden Helligkeitsverhältnisse das Helligkeitsverhältnis zwischen dem Strahler 3 und dem schwarzen Körper gefunden wird. Wollte man das Substitutionsprinzip aufgeben, so würde die Bestimmung der schwarzen Temperatur erschwert, ohne daß für die Berechnung der effektiven Wellenlänge ein Vorteil gewonnen würde.

Handelte es sich um Beobachtungen mit einem Spektralpyrometer, so wäre $\lambda_{31} = \lambda_{21} = \lambda_{32}$ und Gleichung (10) also von selbst erfüllt.

Neben Gleichung (10) kann man zugleich den Bedingungsgleichungen (6), (8) und (9) genügen, wenn man unter Einführung einer Konstanten γ

$$f(F_a) = \frac{1}{\lambda_a} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{2\gamma}{F_a} \tag{11}$$

und gemäß Gleichung (6)

$$\frac{1}{\lambda_{ab}} = \frac{1}{\lambda_0} + \gamma\left(\frac{1}{F_a} + \frac{1}{F_b}\right) \tag{12}$$

setzt.

Wird das Helligkeitsverhältnis Φ mit Hilfe einer selektiven Lichtschwächung gemessen, so gilt das Substitutionsprinzip nur dann, wenn die Veränderung der Durchlässigkeit mit der Wellenlänge gebührend in Rechnung gesetzt wird. Da man die Messung des Helligkeitsverhältnisses $H_2 : H_1$ so vornimmt, daß unter Verwendung der Lichtschwächungen Φ_1 und Φ_2 beide Helligkeiten auf den gleichen Wert h gebracht werden, so ist allgemein $h = \Phi_1 H_1 = \Phi_2 H_2$ oder $H_2 : H_1 = \Phi_1 : \Phi_2$ zu setzen. Bei Rauchglasschwächungen gilt nach Gleichung (3) und (5) $\frac{\lambda}{c} \ln \Phi = -A - \beta\lambda$, und man erhält

$$\ln \Phi_{21} = \ln \frac{H_2}{H_1} = c\left[\frac{A_2 - A_1}{\lambda_{12}} + \beta_2 - \beta_1\right]$$

oder in Anlehnung an Gleichung (6a)

$$\beta_2 - \beta_1 = \frac{1}{\lambda_{12}}\left[\left(A_1 + \frac{1}{F_1}\right) - \left(A_2 + \frac{1}{F_2}\right)\right] + \alpha_1 - \alpha_2.$$

Zwei weitere Gleichungen sind entsprechend Gleichung (8a) und (9a) aufzustellen. Die resultierenden Beziehungen für die effektive Wellenlänge unterscheiden sich von den Gleichungen (11) und (12) nur dadurch, daß $\frac{1}{F} + A$ an die Stelle von $\frac{1}{F}$ tritt. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in die Gleichungen (11) und (12) diejenigen Farbtemperaturen einzusetzen sind, welche die zu vergleichenden Strahlungen vor dem Durchgang durch das Farbglas besitzen.

§ 4. Prüfung der abgeleiteten Beziehungen. Die effektive Wellenlänge eines Schottschen Rotglases F 4512 ist unter der Annahme, daß der Strahler ein schwarzer Körper ist, sowohl von Forsythe[1]) als auch von Hoffmann[2]) berechnet worden. Bezeichnet man mit $\varphi(\lambda)$ die Farbempfindlichkeit des Auges, mit $R(\lambda)$ die Durchlässigkeit des

[1]) W. E. Forsythe, Journ. Optic. Soc. Amer. **4**, 305, 1920.
[2]) F. Hoffmann, ZS. f. Phys. **17**, 1, 1923.

Rotglases und mit $E(\lambda T)$ die Intensität der Strahlung des schwarzen Körpers von der Temperatur T, so ist die durch das Rotglas beobachtete Flächenhelligkeit eines schwarzen Körpers der Temperatur T durch

$$H(T) = \int \varphi(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot E(\lambda T) d\lambda$$

gegeben und gemäß Gleichung (5) ist mit der Beziehung

$$\ln \frac{H_{T_1}}{H_{T_2}} = \ln \frac{\int \varphi(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot E(\lambda T_1) d\lambda}{\int \varphi(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot E(\lambda T_2) d\lambda} = \frac{c}{\lambda_{T_1 T_2}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (13)$$

die effektive Wellenlänge $\lambda_{T_1 T_2}$ für das Helligkeitsverhältnis zweier schwarzer Körper der Temperaturen T_1 und T_2 definiert. Wie bereits von Foote[1]) nachgewiesen, geht Gleichung (13) in die Gleichung

$$\frac{1}{\lambda_T} = \frac{\int \frac{1}{\lambda} \varphi(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot E(\lambda T) d\lambda}{\int \varphi(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot E(\lambda T) d\lambda} \quad (14)$$

über, wenn $T_2 = T$ und $T_1 = T + dT$, d. h. praktisch $T_1 = T_2 = T$ gesetzt wird.

Für den Fall, daß die Strahlung des schwarzen Körpers durch ein Rauchglas der spektralen Durchlässigkeit $\varrho(\lambda)$ tritt, bevor es auf das Rotglas trifft, erhält man die Helligkeit

$$H' = \int \varphi(\lambda) R(\lambda) \cdot \varrho(\lambda) E(\lambda_1 T) d\lambda.$$

Berechnet man bei Annahme derselben Temperatur T des schwarzen Körpers die Helligkeiten H' und H (d. h. mit und ohne Rauchglas), so findet man aus dem Verhältnis $\frac{H'}{H} = \Phi_r$ die Durchlässigkeit Φ'_r des Rauchglases unter den gegebenen Bedingungen.

Forsythe sowohl wie Hoffmann haben nach rechnerischer Ermittlung der Größen $H(T_1)$ und $H(T_2)$ mittels der Gleichung (13) die Wellenlänge $\lambda_{T_1 T_2}$ für die von ihnen benutzten Rotgläser unter der Voraussetzung ermittelt, daß der Strahler ein schwarzer Körper ist.

Tabelle 1 enthält die von Forsythe berechneten Zahlen, die nur aus einer graphischen Darstellung seiner Beobachtungen entnommen werden konnten. Sie lassen sich in befriedigender Weise durch die Beziehung

$$\frac{1}{\lambda_{T_1 T_2}} = 1{,}5142 - 10{,}27 \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \quad (15)$$

[1]) P. D. Foote, Bull. Bur. of Stand. **12**, 483—501, 1916.

Tabelle 1.

Effektive Wellenlänge eines Rotglases bei Beobachtung des Helligkeitsverhältnisses zweier schwarzer Körper der Temperaturen T_1 und T_2 mittels einer nicht selektiven Schwächung nach Forsythe.

T_1	T_2	$\left(\frac{1}{T_1}+\frac{1}{T_2}\right)10^5$	λ		$\Delta\lambda \cdot 10^4$ Forsythe − Formel
			Forsythe	Formel 15	
1300°	1300°	154	0,6673	0,6674	− 1
	1400	148	0,6671	0,6671	± 0
	1800	132	0,6664	0,6664	± 0
	2200	122	0,6658	0,6660	− 2
	2600	115	0,6655	0,6656	− 1
	3000	110	0,6653	0,6654	− 1
	3400	106	0,6651	0,6652	− 1
	3600	105	0,6651	0,6652	− 1
1800	1400	127	0,6661	0,6661	± 0
	1800	111	0,6653	0,6654	− 1
	2200	101	0,6649	0,6650	− 1
	2600	94	0,6646	0,6647	− 1
	3000	89	0,6643	0,6644	− 1
	3400	85	0,6642	0,6643	− 1
	3600	83	0,6642	0,6642	± 0
2400	1400	113	0,6654	0,6655	− 1
	1800	97	0,6647	0,6648	− 1
	2200	87	0,6643	0,6643	± 0
	2600	80	0,6640	0,6640	± 0
	3000	75	0,6638	0,6638	± 0
	3400	71	0,6637	0,6636	+ 1
	3600	69	0,6637	0,6635	+ 2
3600	1400	99	0,6648	0,6649	− 1
	2200	73	0,6638	0,6637	+ 1
	2600	66	0,6635	0,6634	+ 1
	3000	61	0,6633	0,6632	+ 1
	3400	57	0,6632	0,6630	+ 2
	3600	56	0,6631	0,6629	+ 2

darstellen. Die hieraus folgenden effektiven Wellenlängen sind bei der Auswertung von Beobachtungen dann zu benutzen, wenn die Helligkeitsvergleichung durch eine nicht selektive Lichtschwächung bewirkt wird.

Die von Hoffmann berechneten effektiven Wellenlängen sind in Tabelle 2 dargestellt. Seine Ausführungen beziehen sich sowohl auf die effektive Wellenlänge eines Rotglases F 4512, als auch auf die effektive Wellenlänge der Kombination dieses Rotglases mit einem Rauchglas A und einem Rauchglas B. Das Rauchglas B hat sich für pyrometrische Zwecke als bei weitem vorteilhafter als Rauchglas A erwiesen, da es weniger selektiv ist als dieses. Rauchglas B ist darum bei den folgenden Betrachtungen allein herangezogen. Für das Helligkeitsverhältnis der

Tabelle 2.

Effektive Wellenlänge eines Rotglases und eines mit einem Rauchglas kombinierten Rotglases bei Beobachtung des Helligkeitsverhältnisses zweier schwarzer Körper der Temperaturen t_1 und t_2 mittels einer nicht selektiven Schwächung nach Hoffmann.

$t_1 = 1100^0$ t_2	$\left(\frac{1}{T_1}+\frac{1}{T_2}\right).10^5$	Rotglas 4512			Rotglas 4512 + Rauchglas B		
		λ		$\Delta\lambda . 10^4$ Hoffmann–Formel 16	λ'		$\Delta\lambda' . 10^4$ Hoffmann–Formel 18
		Hoffmann	Formel 16		Hoffmann	Formel 18	
800^0	166	0,6530	0,6530	± 0	0,6544	0,6542	+ 2
1100	146	0,6517	0,6517	± 0	0,6530	0,6530	± 0
1400	133	0,6509	0,6510	— 1	0,6522	0,6522	± 0
1700	124	0,6504	0,6504	± 0	0,6516	0,6517	— 1
2000	117	0,6500	0,6500	± 0	0,6512	0,6513	— 1
3000	103	0,6493	0,6493	± 0	0,6504	0,6505	— 1
4000	96	0,6489	0,6488	± 1	0,6500	0,6501	— 1

nur durch das Rotglas hindurchgetretenen Strahlung zweier schwarzer Körper bei den Temperaturen T_1 und T_2 ist die effektive Wellenlänge gemäß Gleichung (12) durch die Beziehung

$$\frac{1}{\lambda_{T_1 T_2}} = 1{,}5546 - 13{,}9\left(\frac{1}{T_1}+\frac{1}{T_2}\right) \tag{16}$$

darzustellen. Handelt es sich darum, die Helligkeit der schwarzen Körper zu vergleichen, nachdem das Licht sowohl das Rotglas als auch das Rauchglas B durchsetzt hat, so ist in Gleichung (12) die Farbtemperatur der durch das Rauchglas geschwächten Strahlung in Ansatz zu bringen. Diese ist aber nach Gleichung (4) um die Konstante A höher als die Farbtemperatur T der ungeschwächten Strahlung, so daß nunmehr

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \gamma\left[2A + \frac{1}{T_1}+\frac{1}{T_2}\right] \tag{17}$$

zu setzen ist. Für die Konstante A [Gleichung (3)] erhält man aus den Hoffmannschen Beobachtungen über die spektrale Durchlässigkeit des Rauchglases im Gebiete des roten Lichtes den Wert $A = 1030 . 10^{-7}$.

Diese Zahl steht, wie die Tabelle 2 zeigt, in gutem Einklang mit den Berechnungen der effektiven Wellenlänge, wenn man in Gleichung (17) die aus Gleichung (16) folgenden Werte

$$\frac{1}{\lambda_0} = 1{,}5546 \quad \text{und} \quad \gamma = -13{,}9$$

einsetzt, so daß also

$$\frac{1}{\lambda'_{T_1 T_2}} = 1{,}5546 - 13{,}9\left(2 . 1030 . 10^{-7} + \frac{1}{T_1}+\frac{1}{T_2}\right) \tag{18}$$

ist. Der in der letzten Spalte von Tabelle 2 schwach angedeutete Gang der Differenzwerte $\Delta\lambda'$ kann darin begründet sein, daß für das Licht, welches das Rauchglas durchsetzt hat, nur mit gewisser Näherung eine Farbtemperatur angegeben werden kann.

Tabelle 3.

Effektive Wellenlänge eines Rotglases bei Beobachtung des Helligkeitsverhältnisses zweier schwarzer Körper der Temperaturen t_1 und t_2 $\left(\text{wobei } \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + 1018 \cdot 10^{-7}\right)$ mittels eines Rauchglases (B) nach Hoffmann.

1	2	3	4	5	6	7	8
t_1	$\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right) 10^5$	$\Phi = \frac{H'}{H}$	$\lambda = c \frac{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}{\ln \Phi}$ Hoffmann	λ Formel 19	$\Delta\lambda \cdot 10^4$ Hoffmann–Formel	$\varrho(\lambda)$	$[\Phi - \varrho_\lambda] \cdot 10^4$
800°	207	0,1085	0,6556	0,6554	+ 2	0,1086	— 1
1000	166	0,1075	0,6527	0,6530	— 3	0,1075	± 0
1400	140	0,1069	0,6511	0,6514	— 3	0,1070	— 1
1700	122	0,1065	0,6500	0,6504	— 4	0,1066	— 1
2000	108	0,1063	0,6493	0,6496	— 3	0,1063	± 0
3000	82	0,1056	0,6478	0,6480	— 2	0,1057	— 1
4000	67	0,1054	0,6470	0,6472	— 2	0,1055	— 1

In Tabelle 3 sind die effektiven Wellenlängen für den Fall zusammengestellt, daß die Helligkeit der durch das Rotglas tretenden Strahlung eines schwarzen Körpers der Temperatur T_1 durch Vermittlung des Rauchglases B mit der Helligkeit der ebenfalls durch das Rotglas tretenden Strahlung eines schwarzen Körpers der tieferen Temperatur T_2 verglichen wird. Nach Hoffmann besitzt für die in Spalte 1 angegebenen Temperaturen die Durchlässigkeit des Rauchglases (für das mit dem Rotglas gefilterte Licht) die in Spalte 3 eingetragenen Werte. Da die Hoffmannschen Berechnungen in diesem Bereich unabhängig von der Temperatur $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 1018 \cdot 10^{-7}$ ergaben, so ist es leicht möglich, wie in Spalte 4 geschehen, die für diesen Fall gültigen Werte der effektiven Wellenlänge nach Gleichung (5) zu berechnen und sie den aus der Formel

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \gamma \left[A + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right]$$

$$= 1{,}5546 - 13{,}9 \left[1030 \cdot 10^{-7} + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right] \qquad (19)$$

folgenden Werten (Spalte 5) gegenüberzustellen. Diese Formel ist wieder im Anschluß an Gleichung (12) gebildet, indem

$$\frac{1}{F_a} = \frac{1}{T_1} + A \quad \text{und} \quad \frac{1}{F_b} = \frac{1}{T_2}$$

gesetzt wurde. In der Tat handelt es sich ja darum, die durch das Rauchglas geschwächte und in seiner Farbtemperatur veränderte Strahlung des schwarzen Körpers der Temperatur T_1 mit der ungeschwächten Strahlung des schwarzen Körpers von der Temperatur T_2 zu vergleichen.

Durch die Tabellen 1, 2 und 3 ist der Beweis erbracht, daß die in § 3 aufgestellten Formeln für die effektive Wellenlänge der zahlenmäßigen Prüfung standhalten. Die geringen in Spalte 6 der Tabelle 3 enthaltenen Abweichungen sind von untergeordneter Bedeutung, da sie innerhalb der Grenzen liegen, welche bei Ermittlung der Wellenlänge für die Zwecke der optischen Temperaturmessung zugelassen werden dürfen. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung der in Spalte 7 und 3 der Tabelle 3 enthaltenen Werte für die Durchlässigkeit des Rauchglases. Die Zahlen Φ gelten für den durch das Rotglas hindurchgelassenen Spektralbereich, während die Zahlen $\varrho(\lambda)$ nach den Beobachtungen bei spektral zerlegtem Licht für die in Spalte 4 angegebene Wellenlänge interpoliert wurden. Umgekehrt kann man somit schließen, daß die Messung der Durchlässigkeit des Rauchglases eine Bestimmung der Wellenlänge des Rotglases ermöglicht.

§ 5. Folgerungen für die optische Pyrometrie. Bei der optischen Pyrometrie dient der schwarze Körper stets als Vergleichsstrahler. Wird er mit b und der Strahler, dessen Temperatur gemessen werden soll, mit a bezeichnet, so gilt bei Einführung der Lichtschwächung Φ nach Gleichung (5) und (12), da $F_b = S_b = T$ zu setzen ist,

$$\frac{1}{S_a} = \frac{1}{T} + \frac{\lambda_e}{c} \ln \Phi \tag{20}$$

und

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{1}{\lambda_0} + \gamma \left(\frac{1}{F_a} + \frac{1}{T} \right).$$

Hierbei ist F_a die Farbtemperatur, die das vom Strahler a ausgehende Licht vor dem Farbglase besitzt. Durch die Linsen des Instruments und durch die Glashülle der Pyrometerlampe wird die Farbtemperatur des Lichtes nicht geändert.

Es sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. Die verwendete Lichtschwächung ist nicht selektiv, sie wird etwa durch einen rotierenden Sektor bewirkt und es sei $\Phi = \Phi_s$. Dann ist nach Gleichung (2) $\frac{1}{F_a} = \frac{1}{S_a} - \alpha \,.\, \lambda_e$ oder mittels Gleichung (20)

$$\frac{1}{F_a} = \frac{1}{T} + \lambda_e \left(\frac{\ln \Phi_s}{c} - \alpha \right),$$

so daß

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{1}{\lambda_0} + \gamma \left[\frac{2}{T} + \lambda_e \left(\frac{\ln \Phi_s}{c} - \alpha \right) \right]. \tag{21}$$

2. Die verwendete Lichtschwächung ist selektiv, sie werde etwa durch ein Rauchglas bewirkt und es sei $\Phi = \Phi_r$. Dann gilt nach Gleichung (20) in Verbindung mit Gleichung (3)

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{S_a} = -\frac{\lambda_e}{c} \ln \Phi_r = A + \beta \lambda_e$$

ferner nach (4)

$$\frac{1}{F_a} = \frac{1}{S_a} + A - \alpha \lambda_e$$

oder, wenn man $\frac{1}{S_a}$ eliminiert,

$$\frac{1}{F_a} = \frac{1}{T} - (\alpha + \beta) \lambda_e.$$

Für die effektive Wellenlänge erhält man in diesem Falle

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{1}{\lambda_0} + \gamma \left[\frac{2}{T} - \lambda_e (\alpha + \beta) \right]. \tag{22}$$

3. Die Lichtschwächung setzt sich aus einem selektiven und einem nicht selektiven Teil zusammen, derart, daß $\Phi = \Phi_s \,.\, \Phi_r$ ist. Dann gilt für die effektive Wellenlänge die Beziehung

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{1}{\lambda_0} + \gamma \left[\frac{2}{T} - \lambda_e \left(\alpha + \beta - \frac{\ln \Phi_s}{c} \right) \right]. \tag{23}$$

Für freistrahlendes Platin ist $\alpha = 1000 \,.\, 10^{-7}$, für Wolfram in einer Glasglocke $\alpha = 710 \,.\, 10^{-7}$ [1]). Für das Hoffmannsche Rauchglas B findet man die Konstante β im Spektralgebiet von 0,64 bis 0,66 μ zu $\beta = -16 \,.\, 10^{-7}$. Die Gleichungen (21), (22), (23) sind in bezug auf die effektive Wellenlänge λ_e quadratisch; doch genügt es, in die mit γ multiplizierten Klammern einen Näherungsfaktor für λ_e einzusetzen (beim Schottschen Rotglas F 4512 z. B. $\lambda_e = 0{,}65\,\mu$). Da im allgemeinen

[1]) F. Henning und W. Heuse, l. c.

$T < 1800^0$ gewählt wird, so ist $2/T$ in allen praktisch vorkommenden Fällen erheblich größer als $\lambda_e \left(\alpha + \beta - \frac{\ln \Phi_s}{c}\right)$.

Hieraus folgt, daß die Veränderlichkeit der effektiven Wellenlänge bei einer gegebenen Pyrometereinrichtung überwiegend von der Temperatur T abhängt, die man ohne Rücksicht auf die Lichtschwächung aus der Eichungskurve und der Stromstärke der Pyrometerlampe ableitet.

§ 6. Ergebnis. Die effektive Wellenlänge λ_e eines Farbglases erhält man für den Fall, daß ein Strahler der Farbtemperatur F betrachtet wird, aus der Beziehung

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{2\gamma}{F}.$$

Betrachtet man durch ein Farbglas zwei Strahler a und b, mit den schwarzen Temperaturen S_a und S_b und den Farbtemperaturen F_a und F_b, so findet man das Helligkeitsverhältnis $H_a : H_b$ der beiden Strahler im Bereich der Gültigkeit des Wienschen Strahlungsgesetzes aus der Beziehung

$$\ln \frac{H_a}{H_b} = \frac{c}{\lambda_{ab}} \left(\frac{1}{S_b} - \frac{1}{S_a}\right),$$

wenn die effektive Wellenlänge λ_{ab} aus der Gleichung

$$\frac{1}{\lambda_{ab}} = \frac{1}{\lambda_0} + \gamma \left(\frac{1}{F_a} + \frac{1}{F_b}\right)$$

berechnet wird.

Bei der optischen Pyrometrie dient als Vergleichsstrahler b (durch Vermittlung der geeichten Pyrometerlampe) ein schwarzer Körper, für den Farbtemperatur, schwarze Temperatur und wahre Temperatur gleiche Werte besitzen, so daß $F_b = S_b = T$ ist. Die effektive Wellenlänge hängt dann nach den Gleichungen (21), (22), (23) weniger von der Farbtemperatur F_a des Strahlers ab, dessen Temperatur gemessen werden soll, als von der Temperatur T, die sich unmittelbar aus der Einstellung der Pyrometerlampe ergibt.

Zur Theorie der Quantenstrahlung[1]).

Von **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 30. November 1924.)

Es wird zu zeigen versucht, daß die Annahme von Rückstößen $\frac{h\nu}{c}$ strahlender Atome zur Ableitung des thermischen Gleichgewichts nicht nötig ist. Verschiedene andere Probleme der Strahlungstheorie werden erörtert.

In einer berühmten Arbeit hat Einstein[2]) 1917 den Beweis zu führen gesucht, daß ein Gleichgewicht zwischen Hohlraumstrahlung und Bohrschen Atomen nur dann möglich sei, wenn die von letzteren abgegebenen Strahlungsquanten $h\nu$ einseitig gerichtet seien und Impulse $\frac{h\nu}{c}$ besäßen.

Diese Feststellung muß als die eigentliche theoretische Begründung für die Annahme der Lichtquantenhypothese[3]) angesehen werden. Es ist allerdings bekanntlich die Notwendigkeit dieser Annahme von Einstein auch durch Betrachtungen über die Energieschwankungen der Hohlraumstrahlung nachzuweisen gesucht[4]): diese Begründung ist jedoch von Laue[5]) und Planck[6]) angefochten worden.

---

[1]) Göttinger Dissertation.

[2]) A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917. Vgl. auch Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 318, 1916.

[3]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 132, 1905; **20**, 199, 1906. Vgl. ferner F. Reiche, Die Quantentheorie, Berlin 1921. — Speziellere Ausführungen (außer den später genannten): M. Wolfke, Phys. ZS. **22**, 375, 1921. R. Emden, Phys. ZS. **22**, 513, 1921. W. Bothe, ZS. f. Phys. **17**, 137, 1923; **26**, 59, 74, 1923. Bateman, Phil. Mag. **46**, 977, 1923 (daselbst weitere Literatur). L. de Broglie, Phil. Mag. **47**, 446, 1924. N. S. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924. G. E. M. Jauncey, Phys. Rev. **22**, 233, 1923; **23**, 580, 1924; **24**, 313, 1924.

[4]) A. Einstein, Phys. ZS. **10**, 185, 1909. Vgl. ferner H. A. Lorentz, Les Théories Statistiques en Thermodynamique S. 59, Leipzig 1916. A. Einstein und L. Hopf, Ann. d. Phys. **33**, 1096, 1910. A. Einstein, Ann. d. Phys. **47**, 879, 1915. L. d. Broglie, C. R. **175**, 811, 1922 (Zitiert nach Bateman, l. c., Anm. 3. W. Bothe, ZS. f. Phys. **20**, 145, 1923.

[5]) M. v. Laue, Ann. d. Phys. **47**, 853, 1915; **48**, 668, 1915.

[6]) M. Planck, ebenda **73**, 272, 1924. Sitzungsber. d. preuß. Akad. 1923.

Bohr hat nach anfänglichem Widerstreben[1]) die Notwendigkeit von auf das Atom ausgeübten Rückstößen $\frac{h\nu}{c}$ anerkannt; in einer neuen, von ihm zusammen mit Kramers und Slater entworfenen Theorie[2]) sucht er bekanntlich durch Aufgabe des strengen Energiesatzes die Widersprüche gegen die Wellentheorie des Lichts aufzuheben.

Wir werden in dieser Arbeit nach einer kurzen Darstellung der Einsteinschen und der Bohrschen Theorie zu zeigen suchen, daß eine theoretische Notwendigkeit von Rückstößen $\frac{h\nu}{c}$ für das thermische Gleichgewicht nicht besteht, sondern daß es möglich ist, eine einfache Verallgemeinerung der Einsteinschen Theorie durchzuführen, welche über den Rückstoß der Strahlung im allgemeinen keine spezialisierten Annahmen zu machen braucht. Im Verlaufe unserer Erörterungen wird sich Gelegenheit ergeben, auch auf einige andere Probleme der Strahlungstheorie einzugehen.

I. Nadelstrahltheorie und Lichtquantenhypothese.

§ 1. Zunächst soll die von Einstein[3]), Compton[4]), Debye[5]), Pauli[6]), Einstein und Ehrenfest[7]) entwickelte Theorie der Quantenstrahlung von Atomen und Elektronen in Kürze dargestellt werden.

Bei einem als praktisch zeitlos vorgestellten Quantensprung nehme das Atom oder Elektron n Quanten der Frequenzen $\nu_1^*, \ldots, \nu_n^*$ und der Energien $E_i^* = h\nu_i^*$ auf und gebe gleichzeitig m Quanten der Frequenzen $\nu_1, \ldots, \nu_m$ und der Energien $E_j = h\nu_j$ ab, so daß also die bei diesem Übergang vom Zustand Z^* zum Zustand Z aufgenommene Energie gleich

$$-(U^* - U) = h\left(\sum_{i=1}^{n} \nu_i^* - \sum_{j=1}^{m} \nu_j\right)$$

ist. Darin sind U^*, U die Energien des Atoms in den Zuständen Z^*, Z. Soll diese Beschreibung des Vorgangs invariant gegen Lorentztransformationen und insbesondere jedes Quant in allen Lorentzschen

---

[1]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 117—165; S. 163—165, 1923.
[2]) N. Bohr, H. A. Kramers und J. C. Slater, ebenda **24**, 69, 1924.
[3]) Anm. 2, S. 297.
[4]) H. A. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.
[5]) P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.
[6]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923; **22**, 261, 1924.
[7]) A. Einstein und P. Ehrenfest, ebenda **19**, 301, 1923.

Koordinatensystemen monochromatisch sein, so muß offenbar jedes einzelne Quant in Strenge gerichtet sein, und man wird ihm daher einen Impuls Γ_i^* bzw. Γ_j vom Betrage

$$|\Gamma_i^*| = \frac{E_i^*}{c}, \qquad |\Gamma_j| = \frac{E_j}{c} \tag{1}$$

zuschreiben. Mit den Atomimpulsen $\mathfrak{G}^*$ vor und $\mathfrak{G}$ nach dem Prozeß soll der Impuls- und Energiesatz gelten. Diese Forderungen sind invariant[1]).

Ist für $m = 0$ zugleich $n = 1$ oder für $n = 0$ zugleich $m = 1$, so wollen wir von einfacher Absorption bzw. Emission sprechen. Den Fall $m = n = 1$ [mit unverändert bleibender Ruhmasse des Atoms (bzw. Elektrons) bezeichnen wir als einfache Zerstreuung.

Man kann leicht in Verallgemeinerung einer von Pauli[2]), für die einfache Zerstreuung ausgeführten Betrachtung zeigen, daß ein „Normalkoordinatensystem" existiert, in welchem die Summe der transformierten Impulse, die wir hier mit einem Index 0 versehen, den Wert Null erhält:

$$\mathfrak{G}_0^* + \sum_{i=1}^{n} \Gamma_{i_0}^* = \mathfrak{G}_0 + \sum_{j=1}^{m} \Gamma_{j_0} = 0. \tag{2}$$

Für die einfache Zerstreuung gilt nach Pauli die wichtige Tatsache, daß im Normalkoordinatensystem einfallender und ausgehender Strahl die gleiche Frequenz besitzen.

Wir bemerken übrigens noch: Eine reine Emission ($n = 0$) oder Absorption ($m = 0$) ist notwendig mit einer Änderung der Ruhmasse (nicht nur der Translationsenergie) verbunden. Man kann das beweisen durch eine einfache Betrachtung, die wir hier der Kürze halber unterdrücken.

Dem oben in invarianter Form beschriebenen Vorgang, den wir kurz durch

$$\mathfrak{G}^* + \sum_{i=1}^{n} \Gamma_i^* \rightarrow \mathfrak{G} + \sum_{j=1}^{m} \Gamma_j \tag{3}$$

kennzeichnen können, ordnen wir als inversen den durch

$$\mathfrak{G} + \sum_{j=1}^{m} \Gamma_j \rightarrow \mathfrak{G}^* + \sum_{i=1}^{n} \Gamma_i^* \tag{3'}$$

---

[1]) K. Försterling, ZS. f. Phys. **3**, 404, 1923. E. Schrödinger, Phys. ZS. **23**, 301, 1922. W. Bothe, l. c. S. 297. W. Pauli jr., l. c. S. 298.

[2]) Siehe Anm. 6, S. 298.

gegebenen zu. Diese Zuordnung ist invariant. Das gilt nicht von der Paulischen Definition des inversen Prozesses durch Zeitumkehrung, also

$$-\mathfrak{G}-\sum_{i=1}^{m}\Gamma_j \longrightarrow -\mathfrak{G}^*-\sum_{i=1}^{n}\Gamma_i^*. \tag{3''}$$

(Vgl. auch A. Einstein und P. Ehrenfest, l. c. S. 298. Für diese Prozesse erhält man das thermische Gleichgewicht durch Annahme einfacher Wahrscheinlichkeitsgesetze, die wir zunächst der Kürze halber unter der Voraussetzung aufstellen, daß alle zur Festlegung des Überganges (3), insbesondere also der Zustände Z^*, Z dienenden Zahlen nur diskreter Werte fähig seien. Wir sparen damit Betrachtungen über differentielle Wahrscheinlichkeitsgebiete.

Unter Benutzung der bereits gebrauchten Bezeichnungen nehmen wir als Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des Überganges $Z^* \longrightarrow Z$ (3) während der Zeiteinheit:

$$W^* = b\prod_{i=1}^{n}\varrho_{\nu_i}^*\prod_{j=1}^{m}(\alpha\nu_j^3+\varrho_{\nu_j}): \qquad \alpha=\frac{8\pi h}{c^3}, \tag{4}$$

und entsprechend für den inversen Übergang $Z \longrightarrow Z^*$ (3′):

$$W = b\prod_{i=1}^{n}(\alpha\nu_i^{*3}+\varrho_{\nu_i}^*)\prod_{j=1}^{m}\varrho_{\nu_j}; \tag{4'}$$

darin bedeuten $\varrho_{\nu_i}^*$, ϱ_{ν_j} die Strahlungsdichten der Frequenzen ν_i^*, ν_j in Richtung der Vektoren Γ_i^*, Γ_j am Orte des Atoms, und b eine Funktion der in (3) auftretenden Parameter.

Die Maxwellsche Verteilung der Atome im thermodynamischen Gleichgewicht, ausgedrückt durch

$$\frac{N^*}{N}=e^{-\frac{U^*-U}{kT}}=e^{\frac{h}{kT}\left(\sum_{i=1}^{n}\nu_i^*-\sum_{j=1}^{m}\nu_j\right)}, \tag{5}$$

wenn N^*, N die Anzahlen der Atome in den Zuständen Z^*, Z bedeuten, wird also durch die Strahlungsvorgänge nicht gestört, wenn

$$N^*W^* = NW$$

oder

$$\prod_{j=1}^{m}\left\{\left(\alpha\frac{\nu_j^3}{\varrho_{\nu_j}}+1\right)e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}\right\}=\prod_{i=1}^{n}\left\{\left(\alpha\frac{\nu_i^{*3}}{\varrho_{\nu_i}^*}+1\right)e^{-\frac{h\nu_i^*}{kT}}\right\} \tag{6}$$

ist. Jeder der Faktoren rechts und links in (6) ist aber gleich 1, wenn

$$\varrho_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad \alpha = \frac{8\pi h}{c^3} \tag{7}$$

gilt, und das ist das Plancksche Gesetz.

Diese Betrachtungen können noch verallgemeinert werden für Vorgänge, bei denen mehrere Partikel gleichzeitig beteiligt sind (z. B. Erzeugung von Röntgenstrahlen) oder Dissoziationen usw. stattfinden; ferner sind die Einsteinschen Betrachtungen auch für die Behandlung strahlungsloser Stöße mit Anregungen, Ionisierungen usw. vorbildlich geworden[1]). Schrödinger[2]) hat das thermische Gleichgewicht der „akustischen" Schwingungen in einem Kristall mit der elektromagnetischen Strahlung in ähnlicher Weise behandelt.

Weitere Ausführungen zu der hier dargestellten Theorie gaben Ornstein und Burger[3]), Halpern[4]), Bothe[5]) und Bose[6]).

Endlich betrachten wir die Anwendung der obigen Wahrscheinlichkeitsannahmen für den Fall, daß in der Beschreibung des Überganges (3) auch stetig veränderliche Größen auftreten, etwa die Zahlen $\mu_1^*, \ldots, \mu_r^*$, von denen $\mu_1^*, \ldots, \mu_s^*$ $(s \leq r)$ (neben gewissen „Quantenzahlen") zur Festlegung des Zustandes Z^* dienen mögen. Wir müssen dann definieren die Wahrscheinlichkeit

$$dW^* = B^* d\mu_{s+1}^* \ldots d\mu_r^* dt \tag{8}$$

dafür, daß ein im Zustand Z^* befindliches Atom während dt einen Übergang (3) ausführt, bei dem die $\mu_{s+1}^*, \ldots, \mu_r^*$ in vorgeschriebenen Intervallen $d\mu_{s+1}^*, \ldots, d\mu_r^*$ liegen. Natürlich wird dabei B^* im wesentlichen mit W^* in (4) übereinstimmen müssen. Der Ausdruck (8) muß invariant sein gegen Lorentztransformationen.

---

[1]) E. Becker, ZS. f. Phys. **18**, 325, 1923. H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923. E. A. Milne, Phil. Mag. **47**, 209, 1924. O. Klein und S. Rosseland, ZS. f. Phys. **4**, 46, 1921. R. H. Fowler, Phil. Mag. **47**, 257, 416, 1924. Proc. Cambr. Phil. Soc. **22**, 253, 1924. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 581, 1924.

[2]) E. Schrödinger, Phys. ZS. **25**, 89, 1924.

[3]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **20**, 345, 351, 1923. Vgl. auch E. Marx, ebenda **27**, 248, 1924.

[4]) O. Halpern, ZS. f. Phys. **21**, 151, 1924.

[5]) W. Bothe, ebenda **23**, 214, 1924.

[6]) S. N. Bose, ebenda **27**, 384, 1924.

Wir beschreiben dann entsprechend den inversen Vorgang (3′) durch Zahlen $\mu_1, \ldots, \mu_r$, von denen $\mu_1^1, \ldots, \mu_s$ den Zustand Z festlegen, und entsprechend wie oben definieren wir die Wahrscheinlichkeit

$$dW = B d\mu_{s+1} \ldots d\mu_r dt. \tag{8'}$$

Es muß gezeigt werden, daß wiederum das thermische Gleichgewicht besteht, wenn für die Atome eine Verteilung

$$dN^* = g(\mu_1^*, \ldots, \mu_s^*) e^{-\frac{U(\mu_1^*, \ldots, \mu_s^*)}{kT}} d\mu_1^* \ldots d\mu_s^*,$$

$$dN = g(\mu_1, \ldots, \mu_s) e^{-\frac{U(\mu_1, \ldots, \mu_s)}{kT}} d\mu_1 \ldots d\mu_s$$

angenommen wird, wobei die Gewichtsfunktion g von der Normierung der $\mu_1^*, \ldots, \mu_s$ abhängig ist.

Diese Aufgabe wurde von Pauli[1]) gelöst für den Fall der einfachen Zerstreuung unter der Annahme, daß die Zustände Z^*, Z der zerstreuenden Partikeln (Elektronen) festgelegt sind durch die stetig variablen Impulse $\mathfrak{G}^*, \mathfrak{G}$, und daß der Vorgang keinen weiteren Bedingungsgleichungen außer den oben aufgestellten unterworfen ist. Wesentlich für die Invarianz der Wahrscheinlichkeitsgesetze ist der Umstand, daß nach v. Mosengeil[2]) ϱ_ν sich ebenso transformiert wie ν^3. Auf die Paulischen Ausführungen werden wir uns später noch mehrfach beziehen.

§ 2. Den stärksten Eindruck zugunsten der Lichtquantenhypothese haben bekanntlich die experimentellen Ergebnisse über die Comptonsche Frequenzverstimmung[3]) gemacht, die sich durchaus entsprechend der in § 1 entwickelten Theorie für den Spezialfall der einfachen Zerstreuung verhält. Es sind jedoch auch abweichende Deutungen ins Auge gefaßt worden; nach dem in § 1 Bemerkten ist nämlich diese Frequenzverstimmung von solcher Art, daß die gesamte zerstreute Strahlung monochromatisch wird im Normalkoordinatensystem, welches durch die Frequenz der erregenden Strahlung und die Geschwindigkeit Null der Elektronen vor dem Zerstreuungsakt fest bestimmt ist, unabhängig von der Bewegung des einzelnen Elektrons nach dem Zerstreuungsakt. Es besteht daher zunächst noch die Möglichkeit einer nach allen Seiten

[1]) Siehe Anm. 6, S. 298.

[2]) K. v. Mosengeil, Ann. d. Phys. **22**, 867, 1907.

[3]) Vgl. A. H. Compton, Phil. Mag. **46**, 897, 1923; Phys. Rev. **24**, 168, 1924 und die dort genannten Arbeiten.

vom Elektron ausgehenden Streustrahlung, die nur die Eigenschaft haben muß, im Normalkoordinatensystem monochromatisch zu sein, und es liegt die Annahme nahe, daß sie im Normalkoordinatensystem auch impulslos sei. Doch erhielt Skobelzyn[1]) an den Comptonschen Rückstoßelektronen von Strahlen Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Richtung des einfallenden Strahles. Auch glauben Compton und Hubbard[2]) aus genauerer Diskussion der experimentellen Ergebnisse von Wilson[3]) folgern zu können, daß die Bewegung der Rückstoßelektronen der Lichtquantenhypothese entspricht, und nicht der obigen Annahme oder der von Wilson selber und Bauer[4]) gemachten, derzufolge das Elektron einen Impuls $\frac{h\nu}{c}$ in Richtung des einfallenden Strahles erhält.

Es verbleiben jedoch für die Lichtquantenhypothese die Schwierigkeiten der Interferenzerscheinungen. Ansätze zu einer quantenmäßigen Auffassung insbesondere der Röntgenoptik der Kristalle sind von Duane[5]), Breit[6]) und Compton[7]) gegeben. Es handelt sich jedoch wesentlich um solche Tatsachen (Braggsches Reflexionsgesetz), welche auch im Rahmen der Wellentheorie abzuleiten sind durch elementargeometrische Betrachtungen, die natürlich ohne große Schwierigkeit in eine korpuskulartheoretische Form umgedeutet werden können. Die klassische Theorie leistet hier wesentlich mehr, indem sie z. B. gleichzeitig mit dem Braggschen Reflexionsgesetz auch Abweichungen von ihm, die Ewaldschen „Anregungsfehler", voraussehen läßt[8]). Duane beabsichtigte, mit seiner Theorie zugleich eine Deutung zu geben für eine selektive Reflexion von Röntgenstrahlen, welche Clark[9]) und er gefunden zu haben glaubten. Nach Kossel[10]) liegt jedoch kein sicherer

---

[1]) D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **24**, 393, 1924; **28**, 278, 1924.

[2]) A. H. Compton und J. C. Hubbard, Phys. Rev. **23**, 439, 1924.

[3]) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **104**, 1, 192, 1923. Die Comptonschen Rückstoßelektronen von Röntgenstrahlen sind etwa gleichzeitig mit Wilson durch Bothe entdeckt: W. Bothe, ZS. f. Phys. **16**, 319, 1923; **20**, 237, 1923.

[4]) Bauer, C. R. **177**, 1031, 1923 (zitiert nach Skobelzyn, l. c. Anm. 1).

[5]) W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. **9**, 158, 1923.

[6]) G. Breit, ebenda **9**, 238, 1923.

[7]) A. H. Compton, ebenda **9**, 359, 1923.

[8]) Vgl. etwa Enzykl. d. math. Wiss. V, 3, 4 (M. Born), S. 760, 781 und die dort genannte Literatur. P. P. Ewald, ZS. f. Phys. **30**, 1, 1924.

[9]) C. L. Clark und W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 90, 1922; **9**, 131, 1923.

[10]) W. Kossel, ZS. f. Phys. **23**, 278, 1924.

Grund vor, hier das Vorhandensein einer klassisch nicht erklärbaren Erscheinung anzunehmen.

Wenngleich die von den verschiedenen Bearbeitern der Lichtquantenhypothese verfolgten Gedankengänge untereinander zum Teil wesentliche Abweichungen aufweisen, so kann doch als ein gemeinsamer, mindestens implizit in allen bisher besprochenen Arbeiten enthaltener Grundgedanke angesehen werden, daß die Lichtintensität, experimentell zu definieren durch geeignete absorbierende Meßinstrumente, theoretisch durch die Zahl gewisser Lichtquanten pro Zeit- und Flächeneinheit gegeben ist. Diese Annahme erscheint jedoch unhaltbar gegenüber Experimenten von Selényi[1]) und Schrödinger[2]), welche Interferenz erhalten konnten zwischen Strahlen, die eine kleine Lichtquelle unter großen Winkeln (bis 100^0 bzw. 60^0) verließen.

Eine abstraktere Auffassung der Lichtquantenhypothese, welche eine Überwindung dieser Schwierigkeiten erhoffen läßt, ist von Wentzel[3]) und Herzfeld[4]) begründet worden. Durch diese Theorie sind viele neue Fragen gestellt worden, die wir jedoch hier nicht genauer verfolgen können. Von der später zu besprechenden Bohrschen Theorie unterscheidet sie sich u. a. dadurch, daß sie aus der älteren Lichtquantentheorie nicht nur den Einsteinschen Rückstoß, sondern auch die paarweise Kopplung übernimmt, welche jeweils zwischen dem ein Quant emittierenden und dem dasselbe Quant absorbierenden Atom besteht.

Gerade diese paarweise Kopplung könnte experimentell erfaßt werden nach einem Gedanken von Joos[5]), welcher Szintillationen geringer Quantenzahl gleichzeitig von zwei Seiten beobachtete. Er glaubte, hierbei die Realität der fraglichen Kopplung (bzw. die „Einseitigkeit der Strahlung") sicherstellen zu können. Die Erscheinung ist jedoch nicht nur wegen der geringen Lichtintensitäten schwierig zu beobachten, sondern der Versuch ist auch mit einer Reihe von Umständen verbunden (wie Reflexion an Spiegeln, Durchgang durch die Optik des Apparates, visuelle Wahrnehmung), in denen sich vorläufig nicht einwandfreie faßbare statistische Einflüsse geltend machen können, die eine sichere Beurteilung der Ergebnisse sehr erschweren.

---

[1]) P. Selényi, Ann. d. Phys. **35**, 444, 1911.
[2]) E. Schrödinger, ebenda **61**, 69, 1920.
[3]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **22**, 193, 1924; **27**, 257, 1924.
[4]) K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **23**, 341, 1924.
[5]) G. Joos, Phys. ZS. **24**, 469, 1923.

Nachträglich sei bemerkt, daß nach van Vleck[1]) die Einsteinschen Wahrscheinlichkeitsgesetze eine korrespondenzmäßige Deutung zulassen. Korrespondenzbetrachtungen über den Comptoneffekt sind von Försterling[2]) und Halpern[3]) ausgeführt.

II. Die Bohrsche Theorie.

§ 3. Die in § 1 gemachte Voraussetzung, daß die Dauer der Aus- bzw. Einstrahlung klein sei gegen die mittleren Lebensdauern der Zustände Z^*, Z, kann nicht aufrecht erhalten werden, da bekanntlich diese Lebensdauern[4]) und die aus der Kohärenzlänge berechneten Strahlungszeiten[4]) von der gleichen Größenordnung $\tau = 10^{-8}$ sec sind.

Ferner zeigen nach einer wichtigen Bemerkung von Försterling[5]) Atome, die während der Strahlzeit ein örtlich variables elektrisches Feld durchfliegen, an jeder Stelle in ihrer Strahlung den der örtlichen Feldstärke entsprechenden Starkeffekt, unabhängig von der Vorgeschichte des Atoms. Diese Tatsache ist kaum anders als durch die Annahme zu erklären, daß der Zustand des Atoms im Widerspruch zum Energiesatz während der Ausstrahlung unverändert bleibt; sie scheint z. B. kaum vereinbar mit einer Theorie von Mie[6]), derzufolge während des Strahlungsprozesses, dessen Dauer groß sein soll gegen die Verweilzeit, das Leuchtelektron sich kontinuierlich von der höheren Quantenbahn auf die niedere herabbewegt, indem es allmählich die überschüssige Energie verliert. [Die Intensität der (spontanen) Emission muß dabei ein exponentielles Abklingen bereits für jedes einzelne Atom zeigen.]

---

[1]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **24**, 330, 1924.

[2]) K. Försterling, Phys. ZS. **25**, 313, 1924.

[3]) O. Halpern, ZS. f. Phys. **30**, 153, 1924.

[4]) J. Stark, Ann. d. Phys. **49**, 731, 1916. O. Stern und W. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919. G. Cario, ZS. f. Phys. **10**, 185, 1922. H. W. Webb, Phys. Rev. **21**, 479, 719, 1923. K. T. Compton, Phil. Mag. **45**, 750, 1923. Ph. F. Gottling, Phys. Rev. **22**, 566, 1923. A. J. Dempster, Astrophys. Journ. **57**, 193, 1923. W. Wien, Ann. d. Phys. **60**, 597, 1919; **66**, 229, 1921; **73**, 483, 1924. Vgl. auch E. Marx, Handbuch der Radiologie IV, 1, Kanalstrahlen, von W. Wien (zweite Auflage, Leipzig 1923). L. A. Turner, Phys. Rev. **23**, 553, 1924. Theoretische Betrachtungen: O. Stern und W. Volmer, l. c. F. Reiche, Phys. ZS. **20**, 296, 1919. A. Sommerfeld und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **10**, 893, 1922.

[5]) K. Försterling, ZS. f. Phys. **10**, 387, 1922. Vgl. auch H. Rausch v. Traubenberg, Phys. ZS. **25**, 607, 1924.

[6]) G. Mie, Ann. d. Phys. **66**, 237, 1921; **73**, 195, 1924. Vgl. auch die Darstellung in dem Buche von Wien l. c.

Dem entspricht die Annahme der neuen Bohrschen Theorie (l. c. S. 298), daß Absorption und Emission vor sich gehen, während das Atom in einem seiner stationären Zustände verharrt, wobei ausgesandt werden (mit konstanter Amplitude) diejenigen Frequenzen, welche nach der älteren Theorie durch Sprünge von diesem Zustand aus erzeugt werden konnten, absorbiert diejenigen, welche in der älteren Theorie durch Sprünge von diesem Zustand aus absorbiert werden konnten. Die Strahlungszeit ist dabei gleich der Verweilzeit. Die Intensität der absorbierten bzw. emittierten Strahlung soll den Einsteinschen Wahrscheinlichkeitsgesetzen entsprechen. Indem durch diese auch weiterhin die Wahrscheinlichkeiten der Quantensprünge geregelt werden, welche mit Rückstößen $h\nu/c$ verbunden sein sollen, wird das thermische Gleichgewicht und eine statistische Erhaltung des EnergieImpulssatzes erzielt. Mit endlicher Wahrscheinlichkeit wird jedoch ein einzelner „Absorptionssprung" schon vor der Absorption eines vollen Quantums Lichtenergie erfolgen können. Bezüglich Energie und Impuls sehr vieler Atome verbleiben dabei übrigens, wie Schrödinger[1]) zeigte, Schwankungen, welche proportional der Wurzel aus der Zeit anwachsen, aber trotzdem unmeßbar klein sind. Die spontane Emission wird unter diesen Annahmen schon für jedes einzelne Atom die Form einer Kugelwelle erhalten.

Ähnliche Vorstellungen wie bei der Emission und Absorption hat man sich nach Bohr für die Zerstreuung zu machen. Der Strahlungsvorgang verläuft, während das Elektron bzw. Atom sich in ungestörter Bewegung befindet, und wird durch die Quantensprünge unterbrochen. Dabei zeigt sich besonders auffällig die (auch bei einfacher Emission und Absorption auftretende) befremdende Erscheinung, daß infolgedessen das Normalkoordinatensystem, in welchem der Theorie wie auch den Experimenten zufolge die zerstreute Strahlung monochromatisch wird, gegen das zerstreuende Elektron oder Atom bewegt ist.

In der Bohrschen Ausdrucksweise bedeutet das, daß der „virtuelle Oszillator", der dem Elektron zugeordnet ist, sich unabhängig vom Elektron fortbewegt; doch darf man sich natürlich durch diese Ausdrucksweise nicht zu der Vorstellung verleiten lassen, daß wirklich das Zentrum der Zerstreuung das Elektron verließe, da dieses bei der großen Geschwindigkeit des Normalkoordinatensystems beim Comptoneffekt der Röntgenstrahlung zu unmöglichen Folgerungen führen würde. Hier liegen offenbar noch große Schwierigkeiten der Theorie.

---

[1]) E. Schrödinger, Naturwiss. **12**, 720, 1924.

Bothe und Geiger[1]) beabsichtigen eine Prüfung der Bohrschen Theorie durch die Feststellung auszuführen, ob beim Comptoneffekt mit der Ausstoßung eines Elektrons die Aussendung eines Quants in der entsprechenden Richtung gekoppelt ist.

Wir erwähnen noch, daß auch Darwin[2]) und Webster[3]) eine nur statistische Energieerhaltung ins Auge gefaßt haben.

§ 4. Die exakte Ausführung der Bohrschen Gedanken hätte für den Fall der einfachen Emission und Absorption etwa folgendermaßen zu geschehen[4]). Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß das Atom nur einen „virtuellen Oszillator" besitze. Ein absorptionsfähiges Atom im Zustand Z mit dem Impulse $\mathfrak{G}$ möge aus dem Kegel $d\omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ in der Zeiteinheit absorbieren die Energie dE mit der Frequenz ν. Es sei $-\Gamma$ ein Vektor vom Betrage $h\nu/c$, dessen Richtung innerhalb der Öffnung von $d\omega$ liegt. Ein Atom im Zustand Z^*, für dessen Impuls $\mathfrak{G}^*$ die Gleichung

$$\mathfrak{G}^* = \mathfrak{G} + \Gamma$$

gilt, soll in den Gegenkegel zu $d\omega$ pro Zeiteinheit mit der Frequenz ν emittieren $d\bar{E}$. Dabei soll gelten

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} \quad dE = B\varrho_\nu d\omega, \\ &\text{b)} \quad d\bar{E} = B(\alpha\nu^3 + \varrho_\nu)d\omega. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Darin ist ϱ_ν wieder die Strahlungsdichte der Frequenz ν am Orte des Atoms in Richtung des Vektors Γ. Alle betrachteten Größen sind in demselben Koordinatensystem zu nehmen. Gilt dies für alle Richtungen, gehorcht ϱ_ν dem Planckschen Gesetz und besteht die Maxwellsche Verteilung für die Anzahlen N^*, N der Atome in Z^*, Z, so wird offenbar mit

$$N^* d\bar{E} = N dE \tag{10}$$

für jede Frequenz ν die Energie der Strahlung in jeder Richtung θ, φ verstärkt und geschwächt um Beträge, die sich gegenseitig aufheben.

Bei dieser Betrachtung sind wir auf die Quantensprünge selbst noch garnicht eingegangen. Wir haben ihre Gesetze nachträglich so zu formulieren, daß auch im nicht stationären Falle Energie- und Impulssatz statistisch möglichst erhalten bleiben. Wir setzen die Wahrscheinlichkeit, daß das Atom aus Z bei gegebenem $\mathfrak{G}$ in der Zeiteinheit in einen Zustand

[1]) W. Bothe und H. Geiger, ZS. f. Phys. **26**, 44, 1924.
[2]) C. G. Darwin, Proc. Nat. Acad. Amer. **9**, 25, 1923.
[3]) D. L. Webster, Phys. Rev. **16**, 31, 1920.
[4]) Vgl. auch R. Becker, ZS. f. Phys. **27**, 173, 1924.

Z^* übergeht, für den $-(\mathfrak{G}^* - \mathfrak{G}) = -\Gamma$ eine Richtung innerhalb $d\omega$ hat, gleich

$$dW = \frac{B}{h\nu}\varrho_\nu d\omega \tag{11}$$

und entsprechend für den inversen Sprung. Dann wird die Energie der Atome durch die Sprünge $Z \rightarrow Z^*$ in der Sekunde im Mittel um $B\varrho_\nu d\omega$ pro Atom vergrößert; um den gleichen Betrag verkleinert sich pro Atom nach (9) die Energie des Strahlungsfeldes. Im gleichen Sinne ergibt sich das Impulsgleichgewicht.

Wir begnügen uns mit diesen Betrachtungen. Zu einem Beweise für die Invarianz der Wahrscheinlichkeitsgesetze würden schärfere Formulierungen nötig sein.

Wie schon früher bemerkt, ist eine mathematisch vollkommen befriedigende Durchführung der Theorie des § 1 bisher nur für den Fall der einfachen Zerstreuung, und zwar in den Arbeiten von Pauli[1]), gegeben. Man wird daher versuchen, für diesen Fall auch die Bohrsche Theorie ganz exakt auszuführen. Dabei ergibt sich jedoch sogleich eine Schwierigkeit.

Ein Elementarakt der Zerstreuungselektronen im Bohrschen Sinne, der gegeben ist durch die Impulse $\mathfrak{G}^*$, $\mathfrak{G}$ des Elektrons vor und nach dem Akt, entspricht nicht einem einzigen Elementarakt im Sinne der Lichtquantenhypothese, sondern einer zweidimensionalen kontinuierlichen Mannigfaltigkeit dieser letzteren Akte. Denn bei diesen haben die Vektoren Γ^*, Γ einzeln eine wohlbestimmte Bedeutung, während für die Bohrsche Theorie nur die Differenz $\Gamma^* - \Gamma = -(\mathfrak{G}^* - \mathfrak{G})$ physikalischen Sinn besitzt. Es können daher die Wahrscheinlichkeiten der Bohrschen Elementarakte nicht unmittelbar durch die Einsteinschen Gesetze bestimmt werden, sondern es ist eine Mittelbildung über die ganze Schar der entsprechenden Paulischen Elementarakte durchzuführen. Ohne auf diesen Gegenstand näher einzugehen, dessen Behandlung einige Rechnung erfordert, möchten wir bemerken, daß man tatsächlich brauchbare Formeln erhält, wenn man ein geometrisches Mittel wählt. Die Überlegungen, welche hier auszuführen wären, würden große Ähnlichkeit mit den Ausführungen im dritten Teile dieser Arbeit besitzen.

Übrigens würde sich für die Bohrsche Theorie eine wesentliche Schwierigkeit ergeben, wenn die Behauptung von Bubb[2]) richtig sein sollte, nach der beim Comptoneffekt mit linearer polarisierter Ein-

[1]) Vgl. Anmerkung 6, S. 298.

[2]) Vgl. etwa F. W. Bubb, Phys. Rev. **23**, 137, 1924; **24**, 177, 1924.

strahlung die fortfliegenden Elektronen sich stets in der durch den einfallenden Strahl und den elektrischen Vektor bestimmten Ebene bewegen. (Mit Abweichungen, herrührend davon, daß nicht mit freien ruhenden, sondern nur mit in Atomen locker gebundenen Elektronen experimentiert werden kann.) Dann würde nämlich, wie man leicht sieht, wenn man die Wahrscheinlichkeitsgesetze und die damit verbundenen Intensitätsgesetze der Strahlung wieder in der oben skizzierten einfachsten Form aus den Einsteinschen ableiten wollte, in diesem Falle auch die ausgehende Strahlung ganz in dieser Ebene verlaufen müssen, und eine solche fächerförmige Strahlung wäre wellenmäßig ebenso unverständlich wie die Einsteinsche Nadelstrahlung. Man würde deshalb auch hier Verallgemeinerungen der Einsteinschen Wahrscheinlichkeitsgesetze einführen müssen, ähnlich den im dritten Teile dieser Arbeit besprochenen.

III. Nichtnotwendigkeit des Rückstoßes $h\nu/c$ für das thermische Gleichgewicht.

§ 5. Wir wollen zur Ersparung von Umständlichkeiten bei den folgenden Überlegungen wie im ersten Teile annehmen, daß die Strahlung bei den Quantensprüngen und nicht in den stationären Zuständen erfolgt; die Übertragung unserer Betrachtungen für die entgegengesetzte Bohrsche Annahme bereitet keine wesentlichen Schwierigkeiten. Ferner wollen wir zunächst wieder eine Formulierung wählen, welche auf das Vorkommen stetig veränderlicher Parameter in der Beschreibung des Elementaraktes keine Rücksicht nimmt. Wir werden jetzt eine neue Theorie der (einfachen) Absorption und Emission skizzieren.

Bei der Emission $Z^* \rightarrow Z$ werde durch jeden kleinen Kegel

$$d\omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

eine monochromatische Strahlung einer Frequenz ν ausgesandt, deren Energie durch

$$dE = h\sigma\nu\, d\omega, \quad \sigma \geqq 0 \tag{12}$$

gegeben ist. Die Frequenz ν wird im allgemeinen von den Winkeln θ, φ abhängig sein: $\nu = \nu(\theta, \varphi)$, und zwar soll diese Abhängigkeit derart bestimmt sein, daß es ein Koordinatensystem gibt, in welchem $\nu = \nu_0$ unabhängig von θ, φ wird, so daß also die gesamte Strahlung bis auf einen Dopplereffekt monochromatisch wird. Daß in diesem Koordinatensystem die Bohrsche Frequenzbedingung gilt, erreichen wir offenbar, indem wir für die Funktion $\sigma = \sigma(\theta, \varphi)$ fordern

$$\int \sigma\, d\omega = 1, \tag{13}$$

wo die Integration über die Kugeloberfläche zu erstrecken ist. Diese Forderung ist invariant, wenn die für die Invarianz von (12) und der zugehörigen Impulsgleichung

$$|d\Gamma| = \frac{E}{c} = \frac{h}{c}\,\sigma\nu\,d\omega \tag{14}$$

notwendige und hinreichende Bedingung

$$\sigma\,d\omega = \text{invar.} \tag{15}$$

erfüllt ist. Die in § 1 erwähnte Paulische Feststellung bezüglich der Monochromasie der Strahlung im Normalkoordinatensystem bei der einfachen Zerstreuung legt es nahe, auch hier als Koordinatensystem monochromatischer Strahlung dasjenige (stets existierende) zu nehmen, in welchem

$$\mathfrak{G}_0^* = \mathfrak{G}_0 + \int d\Gamma_0 = 0 \tag{16}$$

wird, und welches wir wiederum als Normalkoordinatensystem bezeichnen wollen. Doch ist diese Annahme, wie wir betonen möchten, nicht notwendig für die weiteren Betrachtungen. Zu dieser Emission

$$\mathfrak{G}^* \to \mathfrak{G} + \int d\Gamma \tag{17}$$

ist invers die Absorption

$$\mathfrak{G} + \int d\Gamma \to \mathfrak{G}^*, \tag{17'}$$

bei der die Energie dE mit $\nu(\theta, \varphi)$ aus dem Gegenkegel zu $d\omega$ entnommen wird.

Als Wahrscheinlichkeiten nehmen wir an

$$\text{für (17):}\quad W^* = b\,e^{\int \sigma \ln(\alpha\nu^3 + \varrho_\nu)\,d\omega}, \tag{18}$$

$$\text{für (17'):}\quad W' = b\,e^{\int \sigma \ln \varrho_\nu\,d\omega}; \tag{18'}$$

dabei ist $\sigma = \sigma(\theta, \varphi)$, $\nu = \nu(\theta, \varphi)$ (auch als Index von ϱ_ν!) und die Integration wieder über den Winkelraum der vollen Kugel zu erstrecken. Der Faktor b ist als Funktion aller unabhängigen Bestimmungsstücke des Vorgangs (17) zu betrachten.

Das Gesetz der Maxwellschen Verteilung lautet

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\frac{h}{kT}\int \sigma\nu\,d\omega}, \tag{19}$$

und die Gleichgewichtsbedingung ergibt

$$e^{\int \sigma\left[-\frac{h\nu}{kT} - \ln \varrho_\nu + \ln(\alpha_\nu{}^3 + \varrho_\nu)\right] d\omega} = 1. \tag{20}$$

Diese Gleichung ist aber erfüllt, da in der eckigen Klammer der Logarithmus einer Größe von der Form der Faktoren in (6), § 1, steht, und da diese

Faktoren gleich 1 sind, wenn das Plancksche Gesetz gilt. Nimmt man an, daß die Funktion σ nur auf einem Teile der Kugelfläche von Null verschieden ist, und zieht man dieses Gebiet allmählich auf einen Punkt zusammen, so erhält man offenbar wieder die Gesetze der Nadelstrahlung. Die Einsteinsche Theorie ist ein singulärer Grenzfall der hier entwickelten. Nehmen wir dagegen $\sigma(\theta, \varphi)$ überall von Null verschieden an, so erhalten wir eine kontinuierlich allseitig verteilte Strahlung, deren Impulsbetrag kleiner ist als die durch c dividierte Energie, und insbesondere auch verschwinden kann. Es ist also das thermische Gleichgewicht auch ohne die Einsteinschen Rückstöße zu erhalten.

Man wird annehmen, daß die Intensitätsverteilung $\sigma(\theta, \varphi)$ nicht etwa bereits durch Anfangs- und Endzustand Z^*, Z des Atoms bestimmt ist, sondern noch gewisse Parameter $\beta_1, \beta_2, \ldots$ enthält, deren jeder beim Quantensprung einen beliebigen Wert annehmen kann. Diese Vorstellung entspricht durchaus dem Verlauf der Erscheinungen an einem klassischen Oszillator, der in einem Strahlungsfelde schwingt. Wird ein solcher von allen Seiten durch Wellenzüge geeigneter Frequenz getroffen, so wird er aus der Richtung θ, φ Energie absorbieren, entsprechend einer Dichtefunktion $\sigma(\theta, \varphi)$ (die natürlich auch negative Werte annehmen kann). Diese ist abhängig von den Phasendifferenzen zwischen den von allen Seiten ankommenden Wellen und dem Oszillator, also statistischen Gesetzen unterworfen, solange man sich bei der Beschreibung des Strahlungsfeldes auf die Angabe der Strahlungsdichten ϱ_ν beschränkt. Von jenen Phasenbeziehungen hängt aber auch die insgesamt absorbierte bzw. emittierte Energie ab, welche mit den gesamten Wahrscheinlichkeitsausdrücken W^*, W korrespondiert. Dementsprechend wird der Faktor b in W^*, W die Parameter $\beta_1, \beta_2, \ldots$ enthalten.

Selbstverständlich ist es nicht unsere Absicht, die Nichtexistenz des Rückstoßes $h\nu/c$ zu behaupten; wir wollen lediglich betonen, daß gegenwärtig diese Frage noch nicht entschieden ist, und ihre experimentelle Beantwortung abgewartet werden muß.

§ 6. Wir wollen im Anschluß an Pauli[1]) eine vollständige Durchführung der neuen Theorie geben für den Fall des Comptoneffekts.

Bei einem Elementarakt werde durch die Kegelöffnung $d\omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ ausgesandt die Energie

$$dE = h\nu \cdot \sigma \cdot d\omega \quad (\sigma \geqq 0) \tag{21}$$

[1]) Vgl. Anmerkung 6, S. 298.

als monochromatische Strahlung der Frequenz ν, wobei ν, σ Funktionen von θ, φ sind. Aufgenommen werde aus $d\omega$ die Energie

$$dE^* = h\nu^* . \sigma^* . d\omega \tag{21'}$$

mit der Frequenz ν^*. Zu (21), (21') gehören die Impulsbeträge

$$|d\Gamma| = \frac{h\nu}{c}\sigma\, d\omega, \quad |d\Gamma^*| = \frac{h\nu^*}{c}\sigma^* d\omega. \tag{22}$$

Die Funktionen σ, σ^* sollen so normiert sein, daß

$$\int \sigma d\omega = 1, \quad \int \sigma^* d\omega = 1 \tag{23}$$

ist. Energien und Impulse der gesamten emittierten bzw. absorbierten Strahlung werden gleich

$$E = h\int \nu\sigma\, d\omega, \quad E^* = h\int \nu^*\sigma^* d\omega; \tag{24}$$

$$\Gamma = \int d\Gamma, \qquad \Gamma^* = \int d\Gamma^*. \tag{25}$$

Mit den Impulsen $\mathfrak{G}^*$, $\mathfrak{G}$ und Energien U^*, U des Elektrons vor bzw. nach dem Prozeß sollen dann Energie- und Impulssatz gelten:

$$\mathfrak{G}^* + \Gamma^* = \mathfrak{G} + \Gamma, \quad U^* + E^* = U + E. \tag{26}$$

Mit

$$\sigma\, d\omega = \text{invar.}, \quad \sigma^* d\omega = \text{invar.}$$

sind alle unsere Aufstellungen invariant.

Als inversen Prozeß zu dem eben beschriebenen definieren wir in invarianter Weise denjenigen, bei dem die Energie dE mit der Frequenz ν aufgenommen und dE^* mit ν^* abgegeben wird, beides durch den Gegenkegel zu $d\omega$.

Es gibt ein Normalkoordinatensystem, definiert durch die Forderung

$$\mathfrak{G}_0^* + \Gamma_0^* = \mathfrak{G}_0 + \Gamma_0 = 0. \tag{27}$$

Unabhängig von den Winkeln θ, φ soll im Normalkoordinatensystem $\nu = \nu^* = \nu_0$ werden. Dann folgt im Normalkoordinatensystem aus (21), (21') unter Beachtung von (23):

$$E_0 = h\int \nu_0\, \sigma\, d\omega = h\nu_0, \quad E_0^* = h\int \nu_0^*\sigma^* d\omega = h\nu_0, \tag{28}$$

also

$$E_0 = E_0^*, \quad U_0 = U_0^*, \tag{29}$$

und ferner (da die Ruhmasse des Elektrons unverändert bleibt):

$$|\mathfrak{G}_0^*| = |\mathfrak{G}_0|, \quad |\Gamma_0^*| = |\Gamma_0|. \tag{30}$$

Es gilt also auch nach (29) und (30):

$$\frac{E^2}{c^2} - \Gamma^2 = \frac{E^{*2}}{c^2} - \Gamma^{*2}. \tag{31}$$

und zwar in allen Koordinatensystemen, da diese beiden Größen invariant sind. Sind für einen Elementarprozeß die Größen $\mathfrak{G}^*$, Γ^* sowie $K^* = \frac{E^{*2}}{c^2} - \Gamma^{*2}$ bekannt, so ist auch die Bewegung des Normalkoordinatensystems festgelegt. Sind ferner noch die Polarwinkel θ_0, φ_0 gegeben, welche die räumliche Richtung der Elektronenbahn nach dem Prozeß relativ zu derjenigen vor dem Prozeß angeben, wobei sich diese Messung auf das Normalkoordinatensystem bezieht, so sind auch $\mathfrak{G}$, Γ bestimmt.

Wir nehmen an, daß $\theta_0 \neq 0$ und $\theta_0 \neq \pi$ sei. Dann sind durch die Vektoren $\mathfrak{G}_0^*$, $\mathfrak{G}_0$ im Normalkoordinatensystem zwei Richtungen bestimmt und die Argumente θ, φ der Funktionen σ, σ^* können ersetzt werden etwa durch die beiden Winkel, welche eine bestimmte Richtung im Normalkoordinatensystem mit $\mathfrak{G}_0^*$ und $\mathfrak{G}_0$ bilden.

Es wird also

$$\sigma d\omega = \mu d\tau, \quad \sigma^* d\omega = \mu^* d\tau, \tag{32}$$

worin die invarianten Größen μ, μ^* abhängen von invarianten Argumenten, während $d\tau$ ein Differential dieser invarianten Größen bedeutet. (Offenbar besteht die Invarianz dieser Argumente auch insbesondere gegenüber Drehungen des Koordinatensystems.) Wir nehmen an, daß die Werte μ, μ^* außer von diesen beiden Argumenten noch von je endlich vielen Parametern $s_1, \ldots, s_n$; $s_1^*, \ldots, s_n^*$ abhängig sind, welche für verschiedene Elementarakte nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz verschiedene Werte annehmen.

Wir können also den Elementarakt beschreiben durch Angabe der Größen:

$$\left.\begin{array}{l} \mathfrak{G}^*, \ \Gamma^*; \\ K^*; \quad \theta_0, \ \varphi_0; \quad s_1, \ldots, s_r; \quad s_1^*, \ldots, s_n^*. \end{array}\right\} \tag{33}$$

Die Größen der zweiten Zeile sind invariant. Die mittlere Anzahl der hier betrachteten Elementarprozesse pro Sekunde für ein Elektron des Impulses $\mathfrak{G}^*$ erhält die Gestalt:

$$dW^* = F^* d\Gamma^* dK^* d\Omega_0 ds_1 \ldots ds_n ds_1^* \ldots ds_n^*, \tag{34}$$

worin $\sin\theta_0 d\theta_0 d\varphi_0 = d\Omega_0$ und $d\Gamma_x^* d\Gamma_y^* d\Gamma_z^* = d\Gamma^*$ gesetzt ist. Diese Größe (34) muß sich umgekehrt wie die Zeit transformieren, und daraus folgt [vgl. Pauli, ZS. f. Phys. **18**, 279, 280]

$$F^* = \frac{\Phi^*}{\Gamma^* E^*}, \quad \Phi^* = \text{invar.} \tag{35}$$

Zur Aufrechterhaltung des thermischen Gleichgewichts ist nun erforderlich, daß

$$N^* d\mathfrak{G}^* dW^* = N d\mathfrak{G} dW \tag{36}$$

ist, wobei

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\frac{U^*-U}{kT}} = e^{\frac{E^*-E}{kT}} \tag{37}$$

die Maxwellsche Verteilung bedeutet [1]), während $d\mathfrak{G}^* = d\mathfrak{G}_x^* d\mathfrak{G}_y^* d\mathfrak{G}_z^*$, $d\mathfrak{G} = d\mathfrak{G}_x d\mathfrak{G}_y d\mathfrak{G}_z$ gesetzt ist, und dW die Größe (34) unter Ersatz aller Argumente und Differentiale durch die entsprechenden Größen des inversen Elementaraktes bezeichnet.

Nach (27), (29), (30) gehen U_0^*, $\mathfrak{G}_0^*$, E_0^*, Γ_0^* durch eine Drehung des Normalkoordinatensystems in U_0, $\mathfrak{G}_0$, E_0, Γ_0 über; also kann man allgemein U^*, $\mathfrak{G}^*$, E^*, Γ^* durch eine Lorentztransformation in U, $\mathfrak{G}$, E, Γ überführen. Wie bei Pauli gilt

$$\frac{d\mathfrak{G}^*}{U^*} = \frac{d\mathfrak{G}}{U}; \quad \frac{d\Gamma^*}{E^*} = \frac{d\Gamma}{E}. \tag{38}$$

Das Produkt der Differentiale

$$dK^* d\Omega_0 ds_1 \dots ds_n ds_1^* \dots ds_n^*$$

bleibt beim Übergang zum inversen Prozeß unverändert. Also folgt aus (36):

$$N^* d\mathfrak{G}^* d\Gamma^* . F^* = N d\mathfrak{G} d\Gamma . F, \tag{39}$$

worin F die Funktion F^* für die vertauschten Argumente bedeutet, oder nach (38) und (35):

$$N^* \Phi^* = N \Phi. \tag{40}$$

Wir werden nun endlich eine Funktion Φ^* angeben, welche allen unseren Forderungen genügt. Wir setzen nämlich

$$\Phi^* = b' e^{\int \left\{ \mu^* \ln \frac{\varrho_\nu^*}{\nu^{*3}} + n \ln \left(\alpha + \frac{\varrho_\nu}{\nu^3} \right) \right\} d\tau}. \tag{41}$$

Der Faktor b' ist als von K^*, θ_0, $s_1, \dots, s_n$, $s_1^*, \dots, s_n^*$ abhängig zu denken, jedoch derart, daß er bei Vertauschung der s_i mit den s_i^* unverändert bleibt. Offenbar ist (41) invariant. Unter diesen Annahmen erhalten wir für den inversen Prozeß:

$$\Phi = b' e^{\int \left\{ n \ln \frac{\varrho_\nu}{\nu^3} + \mu^* \ln \left(\alpha + \frac{\varrho_\nu^*}{\nu^{*3}} \right) \right\} d\tau} \tag{41'}$$

---

[1]) Bekanntlich auch in der richtigen relativistischen Form. Vgl. F. Jüttner, Ann. d. Phys. **34**, 856, 1911; Math. Enzykl. V, 19, S. 641, 674; E. Kretschmann, Phys. ZS. **25**, 162, 1924.

und (40) geht unter Beachtung von (37), (21) und (21') über in

$$e^{\int\left(\frac{h\nu}{kT}+\ln\frac{\varrho_\nu^*}{\alpha\nu^3+\varrho_\nu^*}\right)\sigma^*\,d\omega} = e^{\int\left(\frac{h\nu}{kT}+\ln\frac{\varrho_\nu}{\alpha\nu^3+\varrho_\nu}\right)\sigma\,d\omega}. \tag{42}$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn das Plancksche Gesetz gilt.

Unser Wahrscheinlichkeitsgesetz hat also die Form:

$$F^* = \frac{b'}{U^* E^* e^{3\int(\sigma^*\ln\nu^*+\sigma\ln\nu)\,d\omega}} \cdot e^{\int\left\{\sigma^*\ln\varrho_\nu^*+\sigma\ln(\alpha\nu^3+\varrho_\nu)\right\}d\omega}. \tag{43}$$

Der erste, vom Strahlungsfelde unabhängige Faktor entspricht dem b aus § 5. Lässt man σ, σ^* verschwinden außerhalb je eines Gebietes, das man allmählich auf einen Punkt zusammenzieht, so erhält man [wie aus allen unseren Aufstellungen, so auch aus (43)] im Grenzfall die Paulischen Ergebnisse; aus (43) ergeben sich die Formeln (27) (S. 282), (III) (S. 283), (IV) (S. 284) der ersten Paulischen Arbeit [1]).

Die oben ausgeschlossenen Fälle $\theta_0 = 0$, $\theta_0 = \pi$ bedürfen wohl keiner ausführlichen Erörterung mehr.

§ 7. Durch die im vorigen Paragraphen getroffenen Festsetzungen haben wir uns offenbar für den Fall einer einseitig auftreffenden Strahlung die Comptonsche Frequenzverstimmung im Einklang mit dem Experiment gesichert. Neue Erscheinungen, welche eine Prüfung der Theorie gestatten, wären jedoch zu erwarten beispielsweise für eine von zwei Richtungen zugleich auftreffende Strahlung der gleichen Frequenz ν. Ein Strahl des zerstreuten Lichtes, der mit den Richtungen der einfallenden Strahlen die Winkel θ_a, θ_b bildet, wird jedenfalls die dem gewöhnlichen Comptoneffekt entsprechenden Frequenzen

$$\nu_a = \frac{\nu}{1+\eta_a\nu}, \quad \nu_b = \frac{\nu}{1+\eta_b\nu} \tag{44}$$

enthalten, wobei

$$\eta_a = \frac{2h}{mc^2}\sin^2\frac{\theta_a}{2}, \quad \eta_b = \frac{2h}{mc^2}\sin^2\frac{\theta_b}{2}, \tag{45}$$

und m die Elektronenmasse ist.

Daneben läßt unsere Theorie als weitere Möglichkeit die gleichzeitige Energieentnahme aus beiden einfallenden Strahlen zu. Die Forderung der Monochromasie der einfallenden Strahlung im Normalkoordinatensystem schreibt dabei die Entnahme gleicher Anteile $\frac{1}{2}h\nu$ vor.

---

[1]) Siehe Anm. 6 S. 298.

Die Frequenz der ausgesandten Strahlung ergibt sich durch eine elementare Rechnung, deren längere Ausführung wir hier unterdrücken, zu

$$\nu' = \nu \frac{1 + \frac{h\nu}{mc^2}(1 - \cos\psi)}{1 + \frac{h\nu}{mc^2}(1 - \cos\varepsilon\cos\theta)}; \tag{46}$$

dabei ist ψ der Winkel zwischen den einfallenden Strahlen und θ der Winkel zwischen dem beobachteten Strahl und der Halbierungslinie des Winkels ψ. Nach dem am Ende von § 5 über die Funktion $\sigma(\theta, \varphi)$ Gesagten wäre allerdings bei dieser Versuchsanordnung nur eine verschwindend geringe Intensität der Linie (46) zu erwarten, so daß das Experiment in einer etwas anderen Form durchgeführt werden müßte.

Indem wir uns nun noch einmal dem Comptoneffekt mit einseitiger Einstrahlung zuwenden, müssen wir erkennen, daß die Theorie des vorigen Paragraphen uns für diesen besonderen Fall noch immer nicht ganz aus den Schwierigkeiten der Nadelstrahlung befreit. Wenn wir nicht die Bohrschen Ideen zu Hilfe nehmen wollen, muß eine nachträgliche Abänderung vorgenommen werden.

Die Gleichungen (27), (30) ergeben nämlich nicht nur, daß der Rückstoß auf das Elektron in diesem Falle durchaus der Debye-Comptonschen Theorie entspricht, sondern auch mit $|\Gamma_0^*| = \frac{h\nu_0}{c} = |\Gamma_0|$ und (29) in diesem speziellen Falle die Nadelform der ausgehenden Strahlung. Bemüht man sich, dem zu entgehen, ohne die Einfachheit der zugrunde gelegten Voraussetzungen aufzugeben, so kann man zunächst formal die Forderung nur positiver (bzw. verschwindender) Werte von σ, σ^* fallen lassen. Man erhält dann folgendes.

Wir zerlegen σ^* und σ in seinen positiven und seinen negativen Teil:

$$\sigma^* = \sigma_1^* - \sigma_2^*, \quad \sigma = \sigma_1 - \sigma_2 \tag{47}$$

mit $\sigma_1^*, \sigma_2^*, \sigma_1, \sigma_2 \geqq 0$ und verschwindendem σ_2^* bzw. σ_2 dort, wo σ_1^* bzw. σ_1 von Null verschieden ist. Entsprechend wird

$$\left.\begin{aligned} U^* + E_1^* - E_2^* &= U + E_1 - E_2, \\ \mathfrak{G}^* + \mathfrak{G}_1^* - \mathfrak{G}_2^* &= \mathfrak{G} + \mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2 = J; \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

im Normalkoordinatensystem soll J den Wert $J_0' = 0$ erhalten. Für einseitige Einstrahlung wird

$$|\Gamma_1^* + \Gamma_2| = \frac{E_1^* + E_2}{c}, \tag{49}$$

da $E_1^* + E_2$ die wirklich aufgenommene positive Energie bedeutet.

Wir fordern nun im Falle der einseitigen Einstrahlung:

$$|\Gamma_1^* - \Gamma_2^*| = \frac{E_1^* - E_2^*}{c}, \quad \Gamma_1^* - \Gamma_2^* \parallel \Gamma_1^* + \Gamma_2^*. \tag{50}$$

Das ergibt, wie leicht zu sehen ist, im Normalkoordinatensystem stets zwei Rückstöße vom Betrage $h\nu_0/c$, und das Normalkoordinatensystem hat die früher angenommene Geschwindigkeit. Wir erhalten also bezüglich Frequenz der Streustrahlung und Bewegung des Elektrons genau die Gesetze des Comptoneffekts.

Trotzdem fällt die Schwierigkeit der Nadelstrahlung fort. Man kann nämlich durch geeignete Wahl von

$$\int(\sigma_1^* + \sigma_2)\, d\omega = \int(\sigma_1 + \sigma_2^*)\, d\omega$$

erreichen, daß die mit dem Elektron in Wechselwirkung getretene Energie groß genug wird, um die notwendigen Rückstöße auf das Elektron ausüben zu können, ohne daß diese Strahlungsenergie vollständig gerichtet sein muß. Durch ähnliche Forderungen wie (50) würde man z. B. für den Fall einer Einstrahlung aus zwei Richtungen die Aufrechterhaltung der Formel (46) auch bei negativen σ^*, σ erreichen können.

Es wird wichtig sein, festzustellen, ob die Einführung der teilweise negativen σ^*, σ, die bei der Zerstreuung nur formale Bedeutung hatte, bei der Absorption und Emission einen inneren Sinn besitzt und auch aus anderen Überlegungen heraus begründet werden kann. Es scheint uns, daß in der Tat diese Frage mit anderen wichtigen Problemen der Quantentheorie verknüpft ist. Wir verzichten jedoch hier auf weitere Erörterungen, da wir demnächst in anderem Zusammenhange darauf zurückzukommen hoffen.

Wir bemerken noch, daß man durch Überlegungen ähnlich den in § 5 ausgeführten auch eine nicht streng monochromatische Emission und Absorption bzw. Zerstreuung thermodynamisch behandeln kann. Dieser Umstand erscheint von Wichtigkeit angesichts der Tatsache, daß wegen der endlichen Strahlungszeit alle Spektrallinien streng genommen ein kontinuierliches Spektrum besitzen. Auch dieser Gegenstand soll an anderer Stelle ausführlicher behandelt werden. Hier sei noch bemerkt, daß die Annahme einer nicht notwendig monochromatischen Zerstrenung auch bei dem auf S. 316 angeregten Experiment veränderte Ergebnisse erwarten ließe.

§ 8. Nachdem wir in §§ 5, 6 gesehen haben, daß die allgemeine Annahme des Rückstoßes $h\nu/c$ nicht zur Ableitung des thermischen Gleichgewichtes erforderlich ist, ist es notwendig, hier eine Besprechung des

Einsteinschen Beweises für die gegenteilige Behauptung anzufügen. Zunächst muß darauf hingewiesen werden, daß Einsteins Darstellung die Erhaltung des Gleichgewichtes bei Annahme der Rückstöße zeigt, und nicht etwa umgekehrt einen direkten Beweis für die Notwendigkeit der Rückstöße versucht. Wenngleich sich gewiß Unstimmigkeiten ergeben müssen, wenn eine einzelne der gemachten Annahmen abgeändert wird, so kann doch nicht die Unmöglichkeit einer abweichenden Theorie nach einer allgemeinen Revision der Voraussetzungen gefolgert werden. Das gilt um so mehr, als, wie schon in § 1 betont, die Annahme gerichteter Strahlung implizit bereits in der Voraussetzung stets erhaltener Monochromasie der Strahlung steckt. Es ist daher diese Annahme nicht nur an den Stellen eingeführt, wo sie ausdrücklich formuliert ist, sondern tritt außerdem noch implizit in schwer kontrollierbarer Weise auf.

In der Einsteinschen Arbeit wird zunächst von der Translationsenergie der Atome abgesehen, und es werden auf die diskreten Energiestufen des Atoms Betrachtungen angewandt, wie sie in der später entwickelten verallgemeinerten Gestalt in § 1 dargestellt sind. Die Translationsbewegung wird nachträglich in besonderen Betrachtungen behandelt. Durch diese Trennung wird eine mathematisch exakte Darstellung sehr erschwert, wenn nicht überhaupt unmöglich gemacht. Wie wir in § 1 erläuterten, ist eine exakte Durchführung der Theorie unter Berücksichtigung stetig veränderlicher Größen, wie der Translationsgeschwindigkeit, mit ziemlichen Umständlichkeiten verknüpft. Diese feineren Fragen bleiben in der Einsteinschen Behandlung unerledigt. Die dort ausgeführten Überlegungen stützen sich auf die Berechnung von Größen, welche ungenau definiert sind und eine exakte Definition überhaupt nicht gestatten. Als solche muß z. B. angesehen werden der „im Mittel von der Strahlung auf das Molekül pro Zeiteinheit übertragene Impuls", wenn das Molekül „mit der Geschwindigkeit v gleichförmig bewegt" ist. Wenngleich der Einsteinsche Beweis überzeugen wird von der Erhaltung des Gleichgewichts unter den gemachten Voraussetzungen, so scheint es doch nicht möglich, daraus über die Notwendigkeit dieser Voraussetzungen bestimmte Schlüsse zu ziehen [1]).

In einer älteren Arbeit [2]) hat Einstein durch eine andere Überlegung einen zunächst sehr überzeugenden Beweis für die Notwendigkeit der Rückstöße $h\nu/c$ gegeben. Die Brownsche Bewegung einer reflek-

[1]) Ähnliches ist zu bemerken bezüglich einer an Einstein anschließenden Arbeit von G. Breit, Phys. Rev. **22**, 313, 1823.

[2]) A. Einstein, Phys. ZS. **10**, 185, 1909.

tierenden Platte erfährt im Strahlungsfelde durch den klassisch zu berechnenden Lichtdruck eine kontinuierliche Bremsung, so daß Stöße nötig sind, um ihre Bewegung aufrecht zu erhalten. Man muß jedoch im Auge behalten, daß eine reflektierende Platte nur vom phänomenologischen Standpunkte ein einfaches Gebilde, für die Atomphysik jedoch ein höchst kompliziertes mit verwickelten Interferenzerscheinungen ist. Es erscheint nicht angängig, aus ihrer Betrachtung Schlüsse zu ziehen über den Ablauf von Erscheinungen an einem einzelnen Atom. Zuverlässig ist nur eine direkte Behandlung der freien Atome, und diese kann in voller Strenge nur nach den von Pauli geschaffenen Methoden durchgeführt werden.

Trotzdem muß die Einsteinsche Abhandlung von 1917 zu den wichtigsten und tiefgründigsten Arbeiten gezählt werden, welche in die Entwicklung der modernen Physik eingegriffen haben. Auch die hier gegebenen Überlegungen sind nur eine weitere Ausführung der ursprünglichen Einsteinschen Ideen. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die exponentielle „Maxwellsche" Zustandsverteilungsformel (5) in § 1, welche heute die Grundlage fast aller quantenstatistischen Überlegungen bildet, in jener Einsteinschen Arbeit zum ersten Male auch für diskrete Energiestufen in voller Allgemeinheit ausgesprochen ist.

Ich möchte nicht versäumen, meinen verehrten Lehrern, den Herren Professoren Born und Franck, auch bei dieser Gelegenheit meinen Dank auszusprechen für die mannigfaltigen Anregungen und Ratschläge, durch welche sie diese Arbeit gefördert haben.

Über die Isothermen von Helium, Stickstoff und Argon unterhalb 0°.

Von **L. Holborn** und **J. Otto.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1924.)

Für Helium, Stickstoff und Argon wurden Isothermen unterhalb 0° beobachtet. Hieraus und aus früheren Messungen werden Formeln für die Korrektion des mit diesen Gasen gefüllten Gasthermometers auf die thermodynamische Skale bis + 400° abgeleitet. Diese Formeln führen im Bereich kleiner Drucke zu einfachen Zustandsgleichungen.

Die Messungen von Isothermen derjenigen Gase, welche für das Gasthermometer von Bedeutung sind, bezogen sich bisher [1]) auf Temperaturen von 0 bis 400°; sie sind nun auf Temperaturen unterhalb 0° ausgedehnt worden. Als Gefäß, in welchem das zu untersuchende Gas bis zu 100 Atm. komprimiert wurde, kam ebenso wie bei den letzten Versuchen ein autogen geschweißter Zylinder aus Flußeisen zur Verwendung; sein Durchmesser war derselbe, nämlich 2 cm innen und 2,5 cm außen, seine Länge jedoch nur halb so groß, der Inhalt betrug 51,043 cm^3 bei 0°. An das Gefäß setzte sich ebenso wie früher eine 0,05 cm weite Platinkapillare, welche die Verbindung mit der sonst unveränderten Versuchsanordnung vermittelte.

Benutzt wurde für den jetzt zu untersuchenden Temperaturbereich der Thermostat, den Fig. 1 darstellt. Das eiserne Hochdruckgefäß G ragt in die Bohrung eines Aluminiumzylinders A von 35 cm Höhe und 9,5 cm Durchmesser, der von dem versilberten Vakuummantelgefäß V umgeben wird. Auf seiner ganzen Länge ist das Hochdruckgefäß von dem Platinthermometer T bedeckt, dessen vier Zuleitungen in dem Messingrohr R nach außen geführt werden. Unten setzt sich dieses Rohr an die Schutzwände des Thermometers, die aus dünnem Kupferblech bestehen. Sie schließen das Glimmerblatt ein, auf welches der Platindraht in der Richtung der Erzeugenden des Zylinders aufgewickelt ist. Wenn Gefäß und Thermometer in die Bohrung eingeführt worden sind, wird sie durch den Aluminiumpfropfen P geschlossen. In eine

---

[1]) L. Holborn und H. Schultze, Ann. d. Phys. **47**, 1089, 1915. L. Holborn ebenda **63**, 674, 1920. L. Holborn und J. Otto, ZS. f. Phys. **10**, 367, 1922; **23**, 77, 1924.

zweite Bohrung des Aluminiumzylinders ragt der Vakuumheber *H*, durch den flüssige Luft auf den Boden eingeleitet wird, wozu der andere Schenkel des Hebers in eine mit flüssiger Luft gefüllte Vakuummantelflasche eintaucht. Ihr Inhalt fließt allmählich in den Thermostaten über. Auf dem Mantel des Aluminiumzylinders ist eine schraubenförmige Nuteingeschnitten, in welche ein isolierter Heizdraht aus Manganin eingebettet ist, mit dem sich die Temperatur bei Bedarf leicht steigern läßt. Diese Einrichtungen und die große Kapazität des Metallklotzes gestatten, die Temperatur beliebig lange in den gewünschten Grenzen konstant zu halten. Das Gefäß *V* wäre vielleicht zweckmäßiger noch länger zu wählen gewesen, es ist dafür ein schon vorhandenes benutzt worden. Besondere Sorgfalt wurde deshalb auf die Isolation der Öffnung gelegt, einmal durch einen doppelten Hartgummideckel KK^1, sodann durch Seidenzöpfe in dem Raume zwischen *K* und dem Brett *B*, an welchem der Aluminiumzylinder mit vier Drähten aufgehängt war. Die geringe Ungleichmäßigkeit in der Temperatur des Zylinders, die trotz der guten Wärmeleitung des Aluminiums wegen der Zuleitung der flüssigen Luft am Boden übrigbleibt, wird durch die Gestalt des Thermometers ausgeglichen, mit dem die Durchschnittstemperatur des ganzen Gefäßes *G* gemessen wird. Die Menge der zufließenden flüssigen Luft wird nach dem Vorgang von Henning[1]) dadurch abgeglichen, daß das Vorratsgefäß auf konstantem Druck gehalten wird, der sich durch einen Wasserabschluß einstellen und verändern läßt.

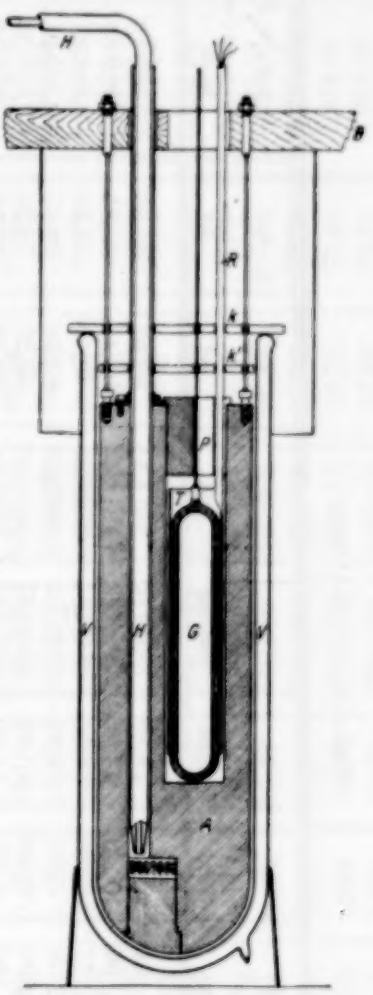


Fig. 1.

Der Thermostat wurde bei den Temperaturen -50^0, -100^0, -130^0 und -150^0 benutzt. Außerdem wurde noch bei -183^0 beobachtet, wozu ein Bad von flüssigem Sauerstoff diente, in welches das Gefäß *G* nebst dem Thermometer *T* eintauchte. Die Beobachtungsergebnisse für

[1]) F. Henning, ZS. f. Instrkde. **33**, 33, 1923. Siehe auch F. Henning und A. Stock, ZS. f. Phys. **4**, 226, 1921.

Tabelle 1. Helium.

Versuch Nr.	t_h Grad	P_h mm Hg	V_h ml	V_h' ml	t_u Grad	P_u mm Hg	V_u ml	V_u' ml	V_u'' ml	$pv = P_h V_h / P_u V_u$ beob.	beob. – ber.
2	— $50{,}02_6$	17 114,8	51,191	0,221	14,89	748,110	1414,11	62,37	48,60	0,828 16	— 0,000 29
4	— $50{,}04_9$	18 307,0	51,196	0,221	14,82	798,473	1414,44	62,40	48,61	0,829 87	+ 0,000 59
1	— $49{,}93_5$	38 859,5	51,172	0,222	14,86	600,154	3928,23	62,39	78,23	0,843 47	— 0,000 40
7	— $50{,}10_2$	40 374,4	51,208	0,222	14,82	622,805	3928,51	62,38	78,02	0,845 01	+ 0,000 06
3	— $50{,}08_1$	56 800,4	51,204	0,223	14,81	660,047	5144,16	62,35	78,24	0,856 58	— 0,000 13
6	— $49{,}97_0$	57 074,3	51,180	0,222	14,80	662,539	5144,04	62,36	77,97	0,857 09	+ 0,000 19
5	— $50{,}09_8$	74 685,5	51,209	0,224	14,76	682,160	6447,83	62,37	78,22	0,869 55	— 0,000 06
11	— $100{,}05_8$	14 118,4	51,080	0,171	15,79	785,229	1427,76	80,35	48,31	0,643 26	— 0,000 19
13	— $99{,}93_2$	14 597,3	51,044	0,171	16,03	811,552	1426,52	80,26	48,27	0,643 61	— 0,000 17
15	— $100{,}00_0$	14 621,2	51,064	0,171	16,10	813,234	1426,34	80,32	48,35	0,643 65	— 0,000 15
12	— $100{,}05_1$	37 222,6	51,080	0,173	16,00	732,884	3930,43	80,26	77,63	0,660 06	+ 0,000 13
14	— $100{,}00_7$	38 400,6	51,068	0,173	16,07	755,138	3929,71	80,31	77,81	0,660 85	+ 0,000 07
9	— $99{,}95_9$	56 624,4	51,057	0,175	15,53	664,379	6449,35	80,24	77,79	0,674 73	+ 0,000 72
10	— $100{,}00_8$	56 916,3	51,070	0,175	15,75	668,645	6444,52	80,36	77,68	0,674 55	+ 0,000 33
23	— $99{,}95_8$	74 083,6	51,058	0,176	15,79	665,072	8281,32	80,01	77,55	0,686 78	— 0,000 08
24	— $99{,}99_3$	74 475,0	51,067	0,176	15,92	668,694	8277,99	80,27	77,53	0,687 07	— 0,000 09
21	— $150{,}02_4$	18 728,6	50,966	0,123	15,33	771,615	2670,74	112,78	77,68	0,463 18	— 0,000 15
18	— $149{,}99_9$	18 767,2	50,956	0,123	15,75	774,677	2666,42	111,98	77,75	0,462 96	— 0,000 39
17	— $150{,}04_6$	38 396,0	50,976	0,126	16,00	792,930	5173,24	112,76	77,70	0,477 15	+ 0,000 14
16	— $150{,}03_6$	38 962,0	50,973	0,126	15,93	803,545	5174,46	112,70	77,75	0,477 65	+ 0,000 25
20	— $150{,}03_9$	56 784,1	50,976	0,128	15,13	708,461	8332,72	112,60	77,85	0,490 33	+ 0,000 22
22	— $150{,}08_1$	74 837,3	50,993	0,130	15,50	702,081	10800,49	112,53	77,65	0,503 27	0,000 00
28	— 182,92	14 963,5	50,840	0,090	16,56	830,243	2700,78	153,49	77,53	0,339 27	— 0,000 04
25	— 182,98	15 412,2	50,873	0,090	16,26	853,972	2703,38	153,63	77,49	0,339 63	+ 0,000 02
27	— 182,94	37 025,9	50,856	0,093	16,42	817,948	6502,49	153,44	77,51	0,354 03	+ 0,000 04
26	— 183,01	37 110,8	50,893	0,093	16,33	819,738	6504,58	153,57	77,53	0,354 21	+ 0,000 16
29	— 183,04	55 078,5	50,910	0,096	16,68	708,267	10798,77	153,76	77,46	0,366 62	— 0,000 09

Tabelle 2. Stickstoff.

Versuch Nr.	t_h Grad	P_h mm Hg	V_h ml	V_h' ml	t_u Grad	P_u mm Hg	V_u ml	V_u' ml	V_u'' ml	$pv = P_h V_h / P_u V_u$ beob.	beob. − ber.
1	0	74 851,0	51,307	0,264	14,87	760,313	5128,54	51,04	77,87	0,984 89	− 0,000 55
2	0	75 511,8	51,307	0,264	14,91	767,099	5127,85	51,04	77,83	0,985 16	− 0,000 41
7	− $50{,}32_0$	15 029,8	51,258	0,213	18,00	691,788	1398,97	62,44	48,04	0,796 04	+ 0,000 55
11	− $50{,}03_2$	15 729,0	51,185	0,213	18,48	725,604	1396,83	62,41	47,99	0,794 33	− 0,000 20
6	− $49{,}97_7$	20 521,5	51,169	0,211	17,95	513,423	2596,02	62,43	77,29	0,787 83	− 0,000 29
10	− $49{,}99_7$	38 440,2	51,168	0,205	18,47	661,879	3878,07	62,50	77,18	0,766 28	− 0,000 60
3	− $50{,}04_2$	38 565,6	51,181	0,205	17,44	661,750	3891,43	62,47	77,40	0,766 49	− 0,000 26
5	− $49{,}94_3$	54 890,2	51,147	0,201	17,65	732,605	5091,85	62,49	77,38	0,752 61	+ 0,000 77
4	− $49{,}97_3$	56 174,7	51,156	0,201	17,56	599,243	6382,86	62,34	77,40	0,751 31	+ 0,000 43
9	− $49{,}83_7$	73 987,9	51,105	0,196	18,28	800,484	6368,31	62,43	77,20	0,741 73	+ 0,000 33
8	− $50{,}02_0$	75 259,6	51,167	0,196	18,12	815,562	6371,78	62,42	77,24	0,741 03	0,000 00
19	− $99{,}88_9$	19 154,1	51,005	0,153	18,56	651,240	2608,77	80,15	77,18	0,575 04	− 0,000 08
20	− $100{,}17_9$	19 670,0	51,112	0,153	18,55	671,656	2609,82	81,11	77,16	0,573 55	+ 0,000 13
14	− $99{,}97_9$	37 700,5	51,021	0,138	18,61	728,303	5093,56	80,54	77,27	0,518 52	− 0,000 38
15	− $100{,}06_1$	54 682,1	51,051	0,125	18,59	717,253	8198,22	79,81	77,13	0,474 74	− 0,000 50
16	− $99{,}95_4$	56 191,4	50,992	0,124	18,62	740,180	8198,14	80,43	77,12	0,472 19	+ 0,000 15
17	− $99{,}99_7$	73 146,6	51,008	0,117	18,70	696,719	11931,11	80,55	77,15	0,448 84	+ 0,000 46
18	− $100{,}08_3$	74 672,8	51,061	0,117	18,71	713,948	11930,83	80,49	77,11	0,447 63	0,000 00
23	− $130{,}01_0$	16 065,1	50,977	0,117	18,08	705,514	2630,15	97,32	77,26	0,441 34	− 0,000 32
22	− $129{,}98_1$	19 870,3	50,956	0,111	18,07	616,311	3917,82	97,18	77,30	0,419 33	+ 0,000 27
21	− $130{,}00_0$	35 835,1	50,942	0,082	18,12	916,569	6437,07	96,81	107,66	0,309 41	− 0,000 23
25	− $129{,}93_0$	37 879,8	50,869	0,078	18,20	793,960	8226,66	96,92	77,24	0,295 01	− 0,000 13
24	− $129{,}97_6$	50 140,0	50,886	0,061	18,13	752,605	14460,13	97,31	77,24	0,234 45	+ 0,000 28
26	− $129{,}99_6$	51 230,7	50,911	0,061	18,22	773,418	14456,15	97,27	77,21	0,233 28	− 0,000 04

Tabelle 3. Argon.

Versuch Nr.	t_h Grad	P_h mm Hg	V_h ml	V'_h ml	t_u Grad	P_u mm Hg	V_u ml	V'_u ml	V''_u ml	$pv = P_h V_h / P_u V_u$ beob.	beob. − ber.
3	− 49,93$_0$	15 165,3	51,159	0,213	16,78	703,911	1404,37	62,44	48,25	0,784 83	+ 0,000 14
6	− 50,06$_0$	15 858,5	51,192	0,213	16,51	737,482	1405,65	62,42	48,31	0,783 13	− 0,000 06
1	− 49,79$_8$	38 809,6	51,104	0,202	16,71	692,150	3900,49	62,49	77,63	0,734 64	+ 0,000 05
8	− 49,91$_9$	39 471,7	51,141	0,202	16,50	705,270	3903,35	62,48	77,72	0,733 27	+ 0,000 03
2	− 49,96$_5$	55 979,6	51,147	0,195	16,77	799,923	5106,49	62,38	77,64	0,700 94	− 0,000 02
7	− 49,87$_7$	56 189,6	51,116	0,195	16,46	802,076	5111,95	62,43	77,75	0,700 50	− 0,000 07
4	− 50,00$_2$	74 220,7	51,153	0,188	16,70	688,637	8231,98	62,47	77,68	0,669 73	− 0,000 15
5	− 49,91$_1$	75 182,0	51,116	0,187	16,50	697,802	8237,58	62,36	77,75	0,668 56	+ 0,000 13
12	− 99,98$_4$	17 543,4	51,040	0,153	16,20	605,058	2628,97	80,44	77,81	0,562 91	− 0,000 06
14	− 100,09$_0$	19 900,3	51,078	0,150	16,23	699,733	2628,93	80,43	77,78	0,552 56	+ 0,000 08
11	− 99,97$_9$	38 165,8	51,008	0,127	16,18	652,449	6430,13	80,48	77,86	0,464 03	+ 0,000 13
13	− 100,04$_7$	38 952,5	51,044	0,126	16,21	842,480	5134,49	80,49	77,80	0,459 65	− 0,000 13
9	− 100,00$_9$	55 526,6	51,000	0,100	16,33	718,204	10764,25	80,48	77,75	0,366 30	− 0,000 32
10	− 99,95$_7$	56 410,2	50,958	0,099	16,23	738,687	10768,19	80,44	77,81	0,361 38	+ 0,000 09

Tabelle 4. Helium. $pv = A + Bp + Cp^2$.

t	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$	t	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$
− 50°	0,816 42	0,700	0,163	− 150°	0,450 62	0,670	0,449
− 100	0,633 52	0,699	0,285	− 183	0,329 92	0,613	1,000

p m Hg	pv − 50°	pv − 100°	pv − 150°	pv − 183°	$100\,\alpha_{0,-50}$	$100\,\alpha_{0,-100}$	$100\,\alpha_{0,-150}$	$100\,\alpha_{0,-183}$
0	0,816 42	0,633 52	0,450 62	0,329 92	0,3660$_4$	0,3660$_4$	0,3660$_4$	0,3660$_4$
1	0,817 12	0,634 22	0,451 29	0,330 53	0,3657$_6$	0,3657$_8$	0,3658$_0$	0,3658$_3$
10	0,823 14	0,640 54	0,457 37	0,336 15	0,3633$_7$	0,3634$_4$	0,3636$_4$	0,3639$_0$
20	0,830 49	0,647 61	0,464 20	0,342 58	0,3606$_8$	0,3608$_3$	0,3612$_3$	0,3616$_8$
30	0,837 57	0,654 75	0,471 12	0,349 21	0,3579$_8$	0,3582$_0$	0,3588$_0$	0,3593$_9$
40	0,841 68	0,661 94	0,478 14	0,356 04	0,3552$_5$	0,3555$_4$	0,3563$_2$	0,3570$_3$
50	0,851 83	0,669 18	0,485 24	0,363 07	0,3524$_9$	0,3528$_7$	0,3538$_4$	0,3545$_9$
60	0,859 01	0,676 49	0,492 44	0,370 30	0,3496$_9$	0,3501$_7$	0,3513$_1$	0,3520$_7$
70	0,866 22	0,683 85	0,499 72	—	0,3468$_9$	0,3474$_7$	0,3487$_8$	—
80	0,873 46	0,691 26	0,507 09	—	0,3440$_6$	0,3447$_4$	0,3462$_2$	—

Helium, Stickstoff und Argon folgen in derselben Form wie früher in den Tabellen 1 bis 3. Tabellen 4 bis 6 geben die Formeln für die pv-Werte als Funktion des Druckes p, ferner die Werte für runde Drucke von 10 zu 10 m Hg, sowie die mittleren Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{0,t}$. Mit Stickstoff wurden auch zwei Beobachtungen bei 0° mit dem

Tabelle 5. Stickstoff.

$$pv = A + Bp + Cp^2 + Dp^4 + Ep^6.$$

t	A	$B.10^3$	$C.10^6$	$D.10^9$	$E.10^{12}$
— 50°	0,817 47	— 1,549 34	5,7092	0,2438	—
— 100	0,634 34	— 3,046 00	— 3,0667	1,8603	—
— 130	0,524 46	— 4,685 94	— 24,4699	— 20,2026	8,4248

p m Hg	pv			$100\,\alpha_{0,-50}$	$100\,\alpha_{0,-100}$	$100\,\alpha_{0,-130}$
	— 50°	— 100°	— 130°			
0	0,817 47	0,634 34	0,524 46	$0{,}3660_4$	$0{,}3660_4$	$0{,}3660_4$
1	0,815 93	0,631 29	0,519 75	$0{,}3681_4$	$0{,}3687_1$	$0{,}3694_2$
10	0,802 55	0,603 59	0,474 96	$0{,}3869_2$	$0{,}3934_1$	$0{,}4020_6$
20	0,788 81	0,572 49	0,418 26	$0{,}4074_1$	$0{,}4220_8$	$0{,}4444_4$
30	0,776 33	0,541 71	0,351 64	$0{,}4272_6$	$0{,}4512_8$	$0{,}4952_4$
40	0,765 26	0,512 35	0,280 66	$0{,}4460_8$	$0{,}4798_2$	$0{,}5500_3$
50	0,755 80	0,486 00	0,234 36	$0{,}4634_2$	$0{,}5059_7$	$0{,}5859_8$
60	0,748 22	0,464 65	—	$0{,}4786_2$	$0{,}5276_1$	—
70	0,742 85	0,450 76	—	$0{,}4910_2$	$0{,}5421_8$	—
80	0,740 05	0,447 19	—	$0{,}4998_3$	$0{,}5467_5$	—

Tabelle 6. Argon.

$$pv = A + Bp + Cp^2 + Dp^4.$$

t	A	$B.10^3$	$C.10^6$	$D.10^9$
— 50°	0,818 04	— 2,221 00	1,3720	0,3008
— 100	0,634 78	— 3,780 75	— 17,6813	— 0,3906

p m Hg	pv		$100\,\alpha_{0,-50}$	$100\,\alpha_{0,-100}$
	— 50°	— 100°		
0	0,818 04	0,634 78	$0{,}3660_4$	$0{,}3660_4$
1	0,815 82	0,630 98	$0{,}3683_6$	$0{,}3690_2$
10	0,795 97	0,595 20	$0{,}3899_1$	$0{,}3980_2$
20	0,774 22	0,552 03	$0{,}4150_8$	$0{,}4349_6$
30	0,752 89	0,505 13	$0{,}4413_2$	$0{,}4771_2$
40	0,732 17	0,454 26	$0{,}4681_8$	$0{,}5248_1$
50	0,712 30	0,399 10	$0{,}4951_3$	$0{,}5784_1$
60	0,693 62	0,339 22	$0{,}5213_8$	$0{,}6384_3$
70	0,676 5[illegible]	—	$0{,}5459_8$	—
80	0,661 4	—	$0{,}5678_4$	—

jetzt benutzten kleineren Eisengefäß angestellt (Tabelle 2), deren Ergebnisse mit den früheren im Einklang stehen, wo das Glasgefäß im Piezometer oder das größere Eisengefäß benutzt wurde. Tabelle 7 enthält die Tangente der Anfangsneigungen B der Isothermen, bezogen auf die Druckeinheit von 1 m Hg, sowie ihre Darstellung durch eine einfache Temperaturfunktion. Unter beob.—ber. sind die Unterschiede zwischen den beobachteten und den aus der Formel berechneten Werten angegeben.

Wie schon früher angegeben, erreicht B für Helium ein Maximum bei -51^0 und nimmt alsdann wieder langsam ab; der Boyle-Punkt, wo $B = 0$ ist, liegt außerhalb des von uns beobachteten Gebietes bei -250^0, wie aus Fig. 2 hervorgeht, wo außer unseren Beobachtungen (RA) noch die Messungsreihen des Leidener Laboratoriums (LL)[1]) eingetragen sind.

Bei Stickstoff und Argon liegen die Maxima von B oberhalb des Beobachtungsbereiches, in das jedoch die Boyle-Punkte bei 53^0 und 139^0

Tabelle 7.

$$\left(\frac{d(pv)}{dp}\right)_{p=0} \cdot 10^5 = B \cdot 10^5 = a + bT + \frac{c}{T} + \frac{e}{T^3}; \quad T = \frac{273 + t}{100}.$$

	a	b	c	e
He	87,01	— 3,81	— 18,77	—
N_2	357,46	— 9,36	— 1044,84	— 242,53
Ar	251,00	— 2,40	— 972,00	— 345,6

t Grad	He beob.	He ber.	He beob.—ber.	N_2 beob.	N_2 ber.	N_2 beob.—ber.	Ar beob.	Ar ber.	Ar beob.—ber.
400	+ 59,5	+ 58,6	+ 0,9	+ 138,1	+ 138,4	— 0,3	+ 89,9	+ 89,3	+ 0,6
300	61,6	61,9	— 0,3	121,2	120,2	+ 1,0	65,9	65,8	+ 0,1
200	64,9	65,0	— 0,1	90,1	90,0	+ 0,1	27,4	30,9	— 3,5
150	—	—	—	67,7	67,7	0,0	6,8	6,5	+ 0,3
100	66,8	67,8	— 1,0	36,1	37,8	— 1,7	— 25,2	— 25,2	0,0
50	68,9	68,9	0,0	— 1,5	— 3,4	+ 1,9	— 64,8	— 67,9	+ 3,1
0	69,5	69,7	— 0,2	— 60,7	— 62,7	+ 2,0	— 129,8	— 128,5	— 1,3
— 50	70,0	70,1	— 0,1	— 154,9	— 153,8	— 1,1	— 222,1	— 221,4	+ 0,7
— 100	69,9	69,6	+ 0,3	— 304,6	— 309,5	+ 4,9	— 378,1	— 381,7	+ 3,6
— 130	—	—	—	— 468,6	— 469,5	+ 0,9			
— 150	67,0	67,1	— 0,1						
— 183	61,3	62,7	— 1,4						

[1]) H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 102a, 1907. J. D. A. Bohr und H. Kamerlingh Onnes, Comm. 4. intern. Congr. of Refrig. London Nr. 5b VII, 1924.

hineinfallen. Während sich die Formel für B bei Helium auf drei Glieder reduziert, tritt bei Stickstoff und Argon noch ein Therm mit $1/T^3$ hinzu, was wohl darin begründet ist, daß unsere Beobachtungen bei diesen Gasen näher an die kritische Temperatur heranreichen. Der Vergleich mit den Leidener Messungen ergibt bei Stickstoff [1]) eine gute Übereinstimmung mit unseren Werten, bei Argon [2]) ist sie weniger befriedigend.

Unsere Formel für B liefert ohne weiteres die Zustandsgleichung im Bereich kleiner Drucke, ja für Helium mit großer Annäherung weit darüber hinaus, weil die Isothermen hier in dem ganzen Beob-

Tabelle 8.

Korrektion des Gasthermometers auf die thermodynamische Skale für $p_0 = 1$ m Hg.

t	Thermometer konstanten Drucks			Thermometer konstanten Volumens		
	He	N_2	Ar	He	N_2	Ar
+ 450°	+ 0,008°	+ 0,64°	+ 0,67°	+ 0,051°	+ 0,16°	+ 0,11°
425	0,007	0,59	0,61	0,044	0,14	0,10
400	0,006	0,53	0,55	0,037	0,12	0,09
375	0,005	0,47	0,49	0,032	0,10	0,08
350	0,005	0,41	0,44	0,027	0,09	0,07
325	0,004	0,36	0,38	0,022	0,07	0,07
300	0,003	0,31	0,33	0,018	0,06	0,06
275	0,003	0,253	0,280	0,015	0,045	0,052
250	0,002	0,207	0,229	0,011	0,036	0,044
225	0,002	0,165	0,184	0,008	0,028	0,037
200	0,001	0,123	0,137	0,006	0,022	0,029
175	0,001	0,089	0,096	0,004	0,016	0,022
150	+ 0,001	0,055	0,059	0,002	0,010	0,015
125	0,000	+ 0,025	+ 0,027	+ 0,001	+ 0,005	+ 0,007
75	0,000	− 0,020	− 0,021	− 0,001	− 0,005	− 0,007
50	0,000	− 0,032	− 0,034	− 0,001	− 0,010	− 0,014
25	− 0,001	− 0,031	− 0,035	− 0,001	− 0,013	− 0,018
− 25	0,000	+ 0,046	+ 0,041	+ 0,001	+ 0,012	+ 0,005
− 50	+ 0,002	0,125	0,109	0,004	0,028	0,011
− 75	0,004	0,240	0,220	0,007	0,045	0,023
− 100	0,006	0,402	0,392	0,010	0,059	0,039
− 125	0,011	0,681		0,013	0,093	
− 150	0,018			0,018		
− 175	0,031			0,024		
− 183	0,036			0,026		

[1]) H. Kamerlingh Onnes und A. Th. van Urk, Comm. 4. intern. Congr. of Refrig. London Nr. 5b, V, 1924.

[2]) H. Kamerlingh Onnes und C. A. Crommelin, Comm. Lab. Leiden Nr. 118b, 1910.

achtungsgebiet nur wenig von geraden Linien abweichen. Die Formel unterscheidet sich von den sonst angewandten, also z. B. von der van der Waalsschen oder der Berthelotschen, hauptsächlich durch das linear

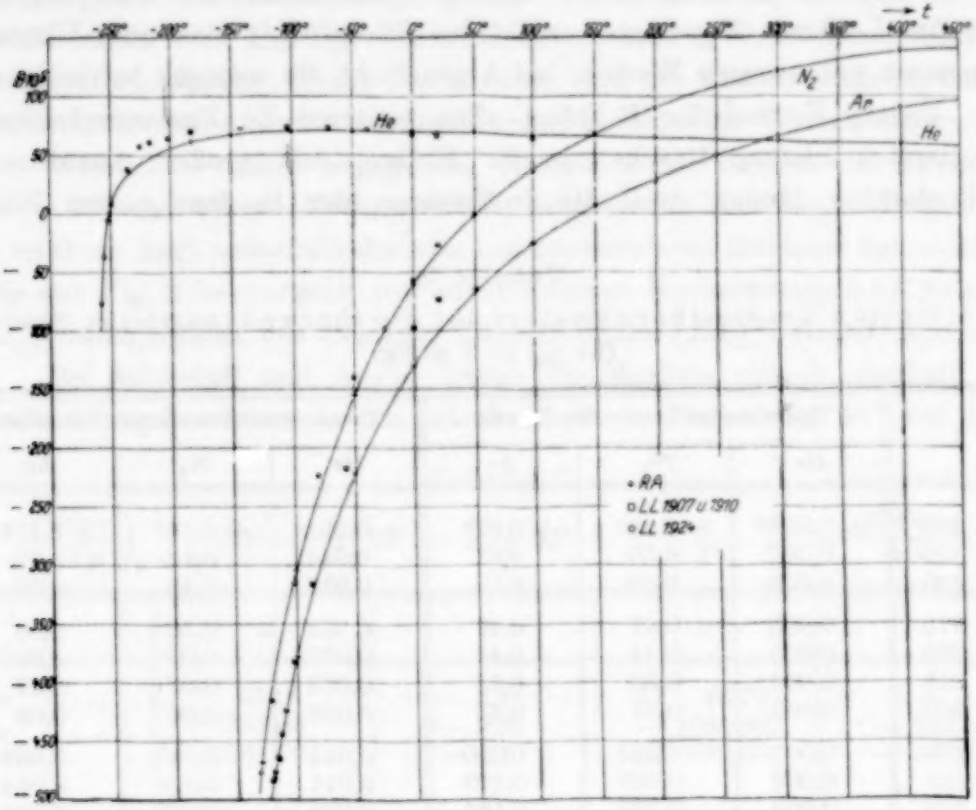


Fig. 2.

von T abhängige Glied, welches das Maximum der Funktion oberhalb des Boyle-Punktes bewirkt.

Tabelle 8 enthält die Korrektion des Gasthermometers auf die thermodynamische Skale, wenn dessen Gefäß mit einem der drei Gase bei 0^0 mit einem Drucke $p_0 = 1$ m Hg gefüllt wird. Die Werte oberhalb 0^0 entsprechen den schon früher mitgeteilten.

Über den quadratischen Zeemaneffekt.

Von **A. Landé** in Tübingen.

(Eingegangen am 4. November 1924.)

Es werden die in der Feldstärke quadratischen Glieder der magnetischen Termenergie berechnet und in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung an den unsymmetrischen Störungen der Zeemantypen in stärkeren Feldern gefunden. Die Störungsformeln von Born und Pauli finden ihre Ergänzung in Heisenbergs neuem Quantenprinzip, welches die Erfüllung der Permanenzsätze gewährleistet. Letztere sagen das Verschwinden der Störungen im Mittel bei jedem Zeemaneffekt richtig voraus.

§ 1. Die magnetische Aufspaltung der komplexen Spektralterme ist bekanntlich auf Grund der heutigen Quantentheorie des Atombaues nicht in befriedigender Weise erklärbar. Immerhin konnte die Theorie, von gewissen allerdings prinzipiell wichtigen Einzelheiten abgesehen, den Erscheinungen des anomalen Zeemaneffekts und des Paschen-Back-Effekts gerecht werden bei Benutzung eines Hilfsmodells, dessen gesamter (invariabler) Drehimpuls im Quantenmaß gleich J ist, vektoriell zusammengesetzt aus dem (doppelt magnetisch wirksamem) Drehimpuls R des Atomrumpfes und dem magnetisch normalen Impuls K des Leuchtelektrons. Neuerdings hat Heisenberg[1]) einen Weg angegeben, der aus den Eigenschaften des Hilfsmodells den empirischen Tatbestand mit Einschluß der eben erwähnten Einzelheiten abzuleiten erlaubt. Heisenberg zeigte nämlich, daß sich die Verhältnisse in sehr schwachen und sehr starken Feldern und in wesentlichen Zügen („Permanenzgesetze", s. unten) auch in mittleren Feldern in völliger Übereinstimmung mit der Erfahrung ergeben, wenn man die am Hilfsmodell gewonnenen Formeln nachträglich noch einer gewissen Integration unterzieht. Im folgenden soll nun diese Theorie auch für mittlere Felder so weit durchgeführt werden, daß die dem Quadrate der Feldstärke proportionalen unsymmetrischen Störungen der Zeemantypen bei beginnendem und auch bei fast vollendetem Paschen-Back-Effekt vorausgesagt und mit der Erfahrung verglichen werden können. Dabei wird also zunächst auf obiges Hilfsmodell die Störungstheorie angewandt, und zwar in der von Born und Pauli[2]) für quantentheoretische Zwecke eingerichteten Form, und zum

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **26**, 291, 1924.
[2]) M. Born u. W. Pauli, ebenda **10**, 137, 1922.

Schluß dann Heisenbergs Integration ausgeführt. Daß in der Tat die Theorie gut mit der Erfahrung übereinstimmt, ist als eine erneute Bestätigung der Permanenzgesetze, denen die Heisenbergsche Integration gerecht wird, aufzufassen, ferner als Zeichen dafür, daß die Mechanik des Hilfsmodells auch in seinen Störungen, besonders mit Heisenbergs Verbesserung, in manchen Zügen ein Abbild der Wirklichkeit ist.

Im folgenden werden zunächst die erhaltenen Endformeln für die Termaufspaltung in mittelschwachem und in mittelstarkem Feld mitgeteilt, in § 2 wird ihre mathematische Ableitung gegeben; in § 3 folgt der Vergleich mit der Erfahrung.

a) Schwaches Magnetfeld. Es bedeute wie gewöhnlich $o = \Delta \nu_{\text{normal}}$ die der Feldstärke $\mathfrak{H}$ proportionale Wellenzahl der normalen Aufspaltung, $m g \cdot o$ die anomale magnetische Verschiebung eines Zeemanterms, dabei m die äquatoriale Quantenzahl, g den Aufspaltungsfaktor. Ferner sei $\omega \cdot \gamma$ die Entfernung des Komplexterms ν vom Schwerpunkt ν_S seines Multipletts, dabei γ der für den betreffenden Komplexterm charakteristische Intervallfaktor, ω ein Maß für die absolute Größe des ganzen Termmultipletts (s. unten). Dann wird die Lage ν eines Zeemanterms beschrieben durch

$$\nu = \nu_S + \omega \cdot \gamma + o \cdot m g. \tag{1}$$

In sehr schwachem Magnetfeld ist speziell

$$\nu = \nu_S + \omega \cdot \gamma_{\text{schwach}} + m g_{\text{schwach}}, \tag{2}$$

wobei g_{schwach} und γ_{schwach} die bekannten Funktionen von R, K, J sind:

$$g_{\text{schwach}} = 1 + \frac{J^2 - \frac{1}{4} + R^2 - K^2}{2\left(J^2 - \frac{1}{4}\right)}, \quad \gamma_{\text{schwach}} = \frac{J^2 + \frac{1}{4} - R^2 - K^2}{2RK} \tag{2'}$$

Wird das Feld stärker, d. h. o größer, so ist (2) zu ersetzen durch

$$\nu = \nu_S + \omega \gamma_{\text{schwach}} + o\,(m g_{\text{schwach}} + v \cdot g_1 + v^2 \cdot g_2 + \cdots) \tag{3}$$

als Potenzreihe von $v = o : \omega / KR$. Der Koeffizient g_1 ergibt sich dabei in § 2 als Funktion von R, K, J, m:

$$\left.\begin{aligned} g_1 = \frac{1}{16}\Big\{ & 1 + \frac{1}{J^2 - \frac{1}{4}}\left[2(R^2 + K^2) + m^2\right] \\ & - \frac{J^2 + \frac{1}{12}}{\left(J^2 - \frac{1}{4}\right)^3}\left[3(R^2 - K^2)^2 + 6m^2(R^2 + K^2)\right] \\ & + \frac{J^4 + \frac{1}{2}J^2 + \frac{1}{80}}{\left(J^2 - \frac{1}{4}\right)^5} \cdot 5 m^3 (R^2 - K^2)^2 \Big\} \end{aligned}\right| \tag{4}$$

Der Faktor $o\,v$ von g_1 ist dem **Quadrat** der Feldstärke proportional. Die höheren Glieder $o\,v^2 g_2$ usw. lassen wir beiseite.

Übrigens ist der jeweilige Wert von v bei gegebenem $o = \Delta\nu_{\text{normal}}$ leicht aus der Spannweite des vorliegenden Termmultipletts berechenbar: Nach der γ-Formel (2′) ist nämlich der Abstand $\Delta\nu_{JJ'}$ zweier Terme ν_J und $\nu_{J'}$ eines Multipletts (R und K gemeinsam)

$$\Delta\nu_{JJ'} = \frac{\omega}{KR}\cdot\frac{J^2 - J'^2}{2}, \quad \text{also} \quad \frac{\omega}{KR} = \Delta\nu_{JJ'} : \frac{J^2 - J'^2}{2}.$$

$J^2 - J'^2/2$ ist aber nichts anderes als die **Summe** $z_{JJ'}$ **der ganzen** bzw. **halben Zahlen**, welche in der **Intervallregel** den relativen Abstand $\nu_J - \nu_{J'}$ beschreiben. Z. B. wird bei den **Triplett-p-Termen** mit der Intervallproportion 2 : 1

$$\frac{\omega}{KR} = \frac{\Delta\nu_{JJ'}}{z_{JJ'}} = \frac{p_1 - p_2}{2+1} = \frac{p_1 - p_2}{2} = \frac{p_2 - p_3}{1}$$

und bei den **Quartett-d-Termen** n^4_{31} mit der Intervallproportion $\frac{7}{2} : \frac{5}{2} : \frac{3}{2}$

$$\frac{\omega}{KR} = \frac{\Delta\nu_{JJ'}}{z_{JJ'}} = \frac{n^4_{34} - n^4_{31}}{\frac{7}{2}+\frac{5}{2}+\frac{3}{2}} = \frac{n^4_{34} - n^4_{33}}{\frac{7}{2}} = \frac{n^4_{33} - n^4_{32}}{\frac{5}{2}} = \frac{n^4_{32} - n^4_{31}}{\frac{3}{2}}.$$

Bei den **Dublett-p-Termen**, deren Abstand $p_1 - p_2$ in dem Intervallgesetz durch die Zahl $\frac{3}{2}$ repräsentiert ist, wird

$$\frac{\omega}{KR} = \frac{\Delta\nu_{JJ'}}{z_{JJ'}} = \frac{p_2 - p_1}{\frac{3}{2}}.$$

Allgemein ist $v = o : \omega/KR$ daher gegeben durch den Ausdruck

$$v = \frac{o\,KR}{\omega} = \frac{o\cdot z_{JJ'}}{\Delta\nu_{JJ'}}. \tag{5}$$

In den Fällen, wo die Intervallregel nicht exakt erfüllt ist, gelten alle Formeln nur angenähert; es ist aber angezeigt, nur den Idealfall der erfüllten Intervallregel zu betrachten, da andernfalls alle Entwicklungen sehr kompliziert würden.

Die Formel (3) zeigt, daß in mittelschwachem Feld der Wert γ_{schwach} unverändert erhalten bleibt, und nur $m g_{\text{schwach}}$ durch die Potenzreihe $m g_{\text{schwach}} + v g_1 + v^2 g_2 \ldots$ ersetzt werden muß. Eine wesentliche Eigenschaft der Störungsglieder ist, daß

$$\sum_J g_1 = 0, \qquad \sum_J g_2 = 0 \text{ usw.}$$

summiert über die Terme J eines Multipletts bei festgehaltenem R, K und m. Daraus folgt dann, daß

$$\sum_J m g = \sum_J (m g_{\text{schwach}} + v g_1 + v^2 g_2 + \cdots)$$

unabhängig von v ist, d. h. bei zunehmendem Feld erhalten bleibt; dies ist der Inhalt des Satzes von der Permanenz[1]) der g-Summen von Heisenberg und Pauli.

b) Starkes Magnetfeld. Das Gegenstück zum vorigen bilden die Verhältnisse in mittelstarkem Feld. Die allgemeine Formel (1) für die Lage eines magnetischen Terms:

$$\nu = \nu_S + o \cdot m g + \omega \gamma$$

hat in sehr starkem Feld die spezielle Form

$$\nu = \nu_S + o \cdot m g_{\text{stark}} + \omega \gamma_{\text{stark}}, \tag{6}$$

wobei g_{stark} und γ_{stark} sich in bekannter Weise[1]) aus den Impulsen R und K und deren Komponenten in Richtung des Feldes P_R und P_K, wobei $P_R + P_K = m$, berechnen:

$$g_{\text{stark}} = 2 P_R + P_K, \qquad \gamma_{\text{stark}} = \frac{P_R P_K}{R K}. \tag{6'}$$

Bei schwächer werdendem Feld tritt an Stelle von (6) die Entwicklung

$$\nu = \nu_S + o \cdot m g_{\text{stark}} + \omega (\gamma_{\text{stark}} + \gamma_1/v + \gamma_2/v^2 + \cdots) \tag{7}$$

als Potenzreihe in $1/v = \omega/KR : o$. Der Koeffizient γ_1 ergibt sich dabei im § 2 als Funktion von R, K, P_R, $P_K = m - P_R$:

$$\gamma_1 = \frac{1}{2RK}[(P_R K^2 - P_K R^2) + (P_R - P_K)(P_R P_K - \tfrac{1}{4})]. \tag{8}$$

Der Faktor ω/v von γ_1 ist der Feldstärke umgekehrt proportional. Die höheren Glieder $o\gamma_2/v^2$, usw. lassen wir beiseite. Formel (7) zeigt, daß in mittelstarkem Feld $m g_{\text{stark}}$ erhalten bleibt und nur γ_{stark} durch die Potenzreihe $\gamma_{\text{stark}} + \gamma_1/v + \gamma_2/v^2 + \cdots$ ersetzt werden muß.

Eine wesentliche Eigenschaft der Störungsglieder ist, daß

$$\sum_{P_K} \gamma_1 = 0, \qquad \sum_{P_K} \gamma_2 = 0 \text{ usw.}$$

summiert bei festgehaltenem R, K, m. Daraus folgt, daß

$$\sum_{P_K} \gamma = \sum_{P_K} (\gamma_{\text{stark}} + 1/v\,\gamma_1 + 1/v^2\,\gamma_2 + \cdots)$$

unabhängig von der Feldstärke ist, wie es das Permanenzgesetz der γ-Summen[2]) fordert. — Die Permanenzgesetze bilden eine Ergänzung

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **16**, 155, 1923.
[2]) A. Landé, ebenda **19**, 112, 1923.

zu der an und für sich willkürlichen, wenn auch praktischen, Zerlegung von ν in drei Summanden nach (1). Wesentlich ist, wie Heisenberg[1]) beweist, nur die Eigenschaft von $\sum_J \nu$ bzw. $\sum_{P_K} \nu_1$ eine lineare Funktion der Feldstärke $\mathfrak{H}$ zu sein.

Mit Hilfe der mitgeteilten Formeln läßt sich nun für jeden Multipletterm erster Stufe die Lage $\nu = \nu_S + o\,mg + \omega\gamma$ in mittelschwachem und mittelstarkem Feld angeben, abgesehen von höheren Reihengliedern. Zur Beschreibung der Störung genügt im ersten Fall die Angabe von $mg = mg_{\text{schwach}} + \nu g_1$, da γ_{schwach} im Feld unverändert bleibt; im zweiten Fall würde die Angabe von $\gamma = \gamma_{\text{stark}} + 1/\nu\gamma_1$ genügen, weil g_{stark} unverändert bleibt. Wir beschränken uns in Tab. 1 auf die Angabe der nach (2′) und (4) berechneten Werte von $mg = mg_{\text{schwach}} + \nu g_1$ bei den s- und p-Termen der Dubletts und Tripletts, aus denen dann in § 3 die Störungen der Aufspaltungslinien bei mittelschwachem Feld abgeleitet werden. Bei den s-Termen ist $g_1 = 0$, ebenso g_2, g_3 usw.

Tabelle 1 für $mg = mg_{\text{schwach}} + \nu g_1$.

Dubletterme $R = \frac{2}{2}$

KJ \ m		$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
$\frac{1}{2}$	1		-1	1	
$\frac{3}{2}$	2	-2	$-\frac{2}{3} + \nu\frac{32}{243}$	$\frac{2}{3} + \nu\frac{32}{243}$	2
	1		$-\frac{1}{3} - \nu\frac{32}{243}$	$\frac{1}{3} - \nu\frac{32}{243}$	

Tripletterme $R = \frac{3}{2}$.

KJ \ m		-2	-1	0	1	2
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$		-2	0	2	
$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	-3	$-\frac{3}{2} + \nu\frac{15}{128}$	$0 + \nu\cdot\frac{5}{32}$	$\frac{3}{2} + \nu\frac{15}{128}$	3
	$\frac{3}{2}$		$-\frac{3}{2} - \nu\frac{15}{128}$	$0 + \nu\frac{11}{32}$	$\frac{3}{2} - \nu\frac{15}{128}$	
	$\frac{1}{2}$			$0 - \nu\cdot\frac{1}{2}$		

[1]) W. Heisenberg, l. c., § 4.

Man erkennt in Tab. 1, daß die Summen $\sum_J g_1$ der untereinander stehenden (gemeinsames m) Störungsglieder eines Termmultipletts (gemeinsames R und K) verschwinden, wie es die Permanenz der g-Summen verlangt. Die mathematische Ableitung der Formeln g_1 und γ_1 bringt § 2 als selbständige Einschaltung.

§ 2. a) Schwaches Magnetfeld. Wir betrachten zunächst die Annäherung an schwaches Feld ($o \ll \omega$, $v \ll 1$) und benutzen als Variable den resultierenden Impuls j_0 mit der zugeordneten Winkelkoordinate ψ_0 = Winkel zwischen der (R, K, j_0)-Ebene und der $(j_0 \mathfrak{H})$-Ebene. m, R und K werden als unveränderliche Größen betrachtet, die gegenseitige Energie von R gegen K sei gleich $\omega h \cdot \cos(RK)$ (Intervallregel). R soll gegen das Magnetfeld doppeltnormale Energie besitzen. Dann ist die Hamiltonsche Funktion H des Atoms im Magnetfeld[1]) dargestellt durch:

$$\left.\begin{aligned} \frac{KR \cdot H(j_0 \psi_0)}{\omega h} &= \frac{j_0^2 - K^2 - R^2}{2} + v \left\{ m\left(1 + \frac{j_0^2 + R^2 - K^2}{2 j_0^2}\right) \right. \\ &\left. + \frac{\cos \psi_0}{2 j_0^2} \cdot \sqrt{j_0^2 - m^2}\, \sqrt{2 j_0^2 (K^2 + R^2) - j_0^4 - (K^2 - R^2)^2} \right\} \\ &= H_0 + v H_1 \quad \text{mit} \quad v = oKR/\omega \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

An Stelle von j_0 und ψ_0 werden jetzt neue kanonische Koordinaten j und ψ gesucht, derart, daß H nur eine Funktion von j, nicht von ψ wird, die sich in Form der Reihe

$$\frac{KR \cdot H(j)}{\omega h} = W_0(j) + v W_1(j) + v^2 W_2(j) + \cdots \tag{9'}$$

darstellt. Die Störungstheorie in der von Born und Pauli[2]) eingerichteten Fassung gibt den Formalismus zur sukzessiven Berechnung von W_0, W_1, W_2, ... an, und vereinfacht sich im vorliegenden Fall ($H_2 = H_3 = \cdots = 0$, nur ein Variablenpaar j, ψ) zu folgenden Formeln, unter intermediärer Benutzung einer Funktion $F(j, \psi_0)$:

$$\left.\begin{aligned} W_0(j) &= H_0(j) = \frac{j^2 - K^2 - R^2}{2}, \\ W_1(j) &= H_1(j, \psi_0) + \frac{\partial H_0}{\partial j} \frac{\partial F_1}{\partial \psi_0}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

---

[1]) W. Heisenberg, l. c., Gl. (5).
[2]) Born und Pauli, l. c., Gl. (7) ff.

Letztere Gleichung gibt gemittelt über ψ_0 von 0 bis 2π:

$$W_1(j) = \overline{H_1(j\psi_0)} = m\left(1 + \frac{j^2 + R^2 - K^2}{2j^2}\right), \qquad (10')$$

also

$$\frac{\partial F_1}{\partial \psi_0} = (W_1 - H_1) : \frac{\partial H_0}{\partial j} = -\frac{\cos\psi_0}{2j^3}\sqrt{a}\,\sqrt{b},$$

worin a und b Abkürzungen für die Radikanden der beiden Quadratwurzeln in (9) bedeuten. Weiter gilt nach der Störungstheorie

$$W_2(j) = \frac{\partial H_1}{\partial j}\cdot\frac{\partial F_1}{\partial \psi_0} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 H_0}{\partial j^2}\left(\frac{\partial F_1}{\partial \psi_0}\right)^2 + \frac{\partial H_0}{\partial j}\frac{\partial F_2}{\partial \psi}.$$

Letztere Gleichung gibt gemittelt über ψ_0 von 0 bis 2π

$$W_2(j) = \overline{\frac{\partial H_1}{\partial j}\cdot\frac{\partial F_1}{\partial \psi_0}} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 H_0}{\partial j^2}\cdot\overline{\left(\frac{\partial F_1}{\partial \psi_0}\right)^2}.$$

Das ist wegen $\overline{\cos\psi_0} = 0$, $\overline{\cos^2\psi_0} = {}^1/_2$, ausgerechnet

$$W_2(j) = \frac{1}{16}\left[\frac{5ab}{j^6} - \frac{2b + 4a(K^2 - R^2 - j^2)}{j^4}\right]. \qquad (10'')$$

Einsetzung von (10), (10'), (10'') in (9') gibt

$$\frac{H(j)}{h} = \omega\cdot\frac{j^2 - K^2 - R^2}{2KR} + \sigma\left\{m\left(1 + \frac{j^2 + R^2 - K^2}{2j^2}\right)\right. \\ \left. + \nu\cdot\frac{1}{16}\left[\frac{5ab}{j^6} - \frac{2b + 4a(K^2 - R^2 - j^2)}{j^4}\right]\right\} \qquad (11)$$

als Resultat der Störungsrechnung an obigem Hilfsmodell.

Die Verbesserung, welche nach Heisenberg[1]) an dieser Theorie anzubringen ist, besteht darin, daß nicht $H(j) : h$, sondern

$$\frac{1}{h}\int_{J-{}^1/_2}^{J+{}^1/_2} H(j)\,dj = \nu - \nu_S$$

als Termverschiebung $\nu - \nu_S$ aufzufassen ist. Diese Integration führt

$$\frac{1}{j^2} \text{ über in } \frac{1}{J^2 - \frac{1}{4}},\quad \frac{1}{j^4} \text{ in } \frac{J^2 + \frac{1}{12}}{(J^2 - \frac{1}{4})^3},\quad \frac{1}{j^6} \text{ in } \frac{J^4 + \frac{1}{2}J + \frac{1}{80}}{(J^2 - \frac{1}{4})^5}.$$

---

[1]) W. Heisenberg, l. c., Gl. (5).

Dadurch wird aus (11), wenn man beachtet, daß auch die Radikanden a und b Funktionen von j^2 sind:

$$\left.\begin{aligned} \nu - \nu_S = {} & \omega \frac{J^2 + \frac{1}{12} - (R^2 + K^2)}{2KR} \\ & + o\left\{ m\left(1 + \frac{J^2 - \frac{1}{4} - R^2 - K^2}{2(J^2 - \frac{1}{4})}\right.\right. \\ & + \nu \cdot \frac{1}{16}\left[1 + \frac{1}{J^2 - \frac{1}{4}}(2[R^2 + K^2] + m^2)\right. \\ & + \frac{J^2 + \frac{1}{12}}{(J^2 - \frac{1}{4})^3}(3[R^2 - K^2]^2 + 6m^2[R^2 + K^2]) \\ & \left.\left. + \frac{J^4 + \frac{1}{2}J^2 + \frac{1}{80}}{(J^2 - \frac{1}{4})^5} 5m^2(R^2 - K^2)^2\right]\right\} \\ = {} & \omega \gamma_{\text{schwach}} + o\{m g_{\text{schwach}} + \nu \cdot g_1\} \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

womit (4) bewiesen ist.

Die Größe γ_{schwach} hier unterscheidet sich von der in (2′) angegebenen um $\frac{1}{12KR}$. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß die (an und für sich willkürlich wählbare) Lage des „Schwerpunkts“ ν_S hier anders als in (2′) genommen ist. Dieselbe Verschiebung hat wegen der Permanenz der γ-Summen, auch die in (17) abgeleitete Größe γ_{stark} gegenüber der in (6′) angegebenen Größe. Die den Gleichungen (2′) und (6′) zugrunde liegende Festlegung des „Schwerpunkts“ ν_S ist aber die natürlichere, indem in bezug auf ihn wirklich „Gleichgewicht“ zwischen den Termen vom Gewicht J und vom Hebelarm $\gamma\omega$ besteht.

b) Starkes Magnetfeld. Ganz entsprechend geht die Rechnung in starkem Feld ($o \gg \omega$, $\nu \gg 1$) vor. Hier benutzt man als Variable die äquatoriale Komponente p_0 des Impulses K und als zugeordnete Winkelvariable den Winkel φ_0 zwischen den Ebenen $(K\mathfrak{H})$ und $(R\mathfrak{H})$, während R, K, m als Konstanten betrachtet werden. Die Hamiltonsche Funktion H im Magnetfeld ist hier dargestellt durch[1])

$$\left.\begin{aligned} \frac{H(p_0\varphi_0)}{o \cdot h} = {} & (2m - p_0) \\ & + \frac{1}{\nu}\left\{ p_0(m - p_0) + KR\sqrt{1 - \frac{p_0}{k^2}}\sqrt{1 - \frac{(m - p_0)^2}{k^2}} \cdot \cos\varphi_0 \right\} \\ = {} & H_0 + \frac{1}{\nu} H_1. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **20**. 371, 1924. Formel (4a).

Statt $p_0 \varphi_0$ suchen wir neue Variable $p \varphi$ einzuführen, so daß

$$\frac{H(p)}{o\,h} = W_0(p) + \frac{1}{v} W_1(p) + \frac{1}{v^2} W_2(p) + \cdots \tag{14}$$

wird. W_0, W_1 usw. sind dann nach der Störungstheorie bestimmt durch

$$\left.\begin{aligned} W_0(p) = H_0(p) &= \quad 2m - p \\ W_1(p) = H_1(p_1 \varphi_0) &- \frac{\partial H_0}{\partial p} \frac{\partial F_1}{\partial \varphi_0} \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Letztere Gleichung gemittelt über φ_0 von 0 bis 2π:

$$W_1(p) = H_1(p, \varphi_0) = p(m-p), \tag{15'}$$

also

$$\frac{\partial F_1}{\partial \varphi_0} = (W_1 - H_1) : \frac{\partial H_0}{\partial p} = KR \sqrt{1 - \frac{p}{k^2}} \sqrt{1 - \frac{(m-p)^2}{k^2}} \cos \varphi_0$$

$$W_2(p) = \frac{\partial H_1}{\partial p} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \varphi_0} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 H_0}{\partial p^2} \left(\frac{\partial F_1}{\partial \varphi_0}\right)^2 + \frac{\partial H_0}{\partial p} \frac{\partial F_1}{\partial \varphi_0}.$$

Letztere Gleichung gemittelt gibt

$$W_2(p) = \overline{\frac{\partial H_1}{\partial p} \cdot \frac{\partial F_1}{\partial \varphi_0}} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 H_0}{\partial p^2} \overline{\left(\frac{\partial F_1}{\partial \varphi_0}\right)^2}.$$

Man erhält ausgerechnet wegen $\overline{\cos \varphi_0} = 0$, $\overline{\cos^2 \varphi_0} = \frac{1}{2}$:

$$W_2(p) = \tfrac{1}{2} [K^2 (m-p) - R^2 p + (m-p)(m-2p)]. \tag{15''}$$

Einsetzung von (15), (15'), (15'') in (14) ergibt

$$\begin{aligned} \frac{H(p)}{h} &= o(2m - p) + \omega \left\{ \frac{p(m-p)}{KR} \right. \\ &\left. + \frac{1}{v} \frac{KR}{h} \left[\frac{m-p}{R^2} - \frac{p}{K^2} + \frac{p(m-p)(m-2p)}{R^2 K^2} \right] \right\} \end{aligned} \tag{16}$$

als Resultat der Störungsrechnung am Hilfsmodell.

Nach Heisenberg erhält man als Termverschiebung $\nu - \nu_S$:

$$\frac{1}{h} \int_{P-1/2}^{P+1/2} H(p)\, dp = \nu - \nu_S,$$

welche zu folgender Formel führt, wenn man zum Schluß P_K statt P und P_R statt $m - P$ schreibt:

$$\begin{aligned} \nu - \nu_S &= o(2P_R + P_K) \\ &+ \omega \left\{ \frac{P_R P_K - \frac{1}{12}}{RK} + \frac{1}{v} \frac{(P_R K^2 - P_K R^2) + (P_R - P_K)(P_R P_K - \frac{1}{4})}{2RK} \right\} \\ &= o\, g_{\text{stark}} + \omega \left\{ \gamma_{\text{stark}} + \frac{1}{v} \gamma_1 \right\}, \end{aligned} \tag{17}$$

womit (8) bewiesen ist.

§ 3. Den Vergleich mit der Erfahrung können wir mangels genügenden Beobachtungsmaterials nur für den Fall mittelschwachen Feldes ($v \ll 1$) durchführen, und zwar an den Multipletts ($\mathfrak{s}\mathfrak{p}_i$) der Dubletts und ($sp_i$) der Tripletts. Da die s-Terme keine Störungsglieder besitzen, treten beim Zeemaneffekt der Kombinationen $s - p_i$ die Störungen der p-Terme rein in Erscheinung. Kombiniert man die Zeemannterme der Tabelle 1 nach den üblichen Auswahl- und Polarisationsregeln miteinander, so erhält man folgende Lage der Zeemanlinien, ausgedrückt in Wellenzahlen o des normalen Effekts (die π-Komponenten in Klammern).

Tabelle 2.

$s-p_3$	$2+\frac{1}{2}v, \quad (0+\frac{1}{2}v), \quad -2+\frac{1}{2}v$
$s-p_2$	$2-\frac{44}{128}v,\ \frac{3}{2}+\frac{15}{128}v,\ (\frac{1}{2}+\frac{15}{128}v),\ (-\frac{1}{2}+\frac{15}{128}v),\ -\frac{3}{2}+\frac{15}{128}v,\ -2-\frac{44}{128}v$
$s-p_1$	$2-\frac{20}{128}v,\ \frac{3}{2}-\frac{15}{128}v,\ 1,\ (\frac{1}{2}-\frac{15}{128}v),\ (-\frac{20}{128}v),$ $(-\frac{1}{2}-\frac{15}{128}v),\ -1,\ -\frac{3}{2}-\frac{15}{128}v,\ -2-\frac{20}{128}v$

$\mathfrak{s}-\mathfrak{p}_2$	$\frac{4}{3}+\frac{32}{243}v,\ (\frac{2}{3}+\frac{32}{243}v),\ (-\frac{2}{3}+\frac{32}{243}v),\ -\frac{4}{3}+\frac{32}{243}v$
$\mathfrak{s}-\mathfrak{p}_1$	$\frac{5}{3}-\frac{32}{243}v,\ 1,\ (\frac{1}{3}-\frac{32}{243}v),\ (-\frac{1}{3}-\frac{32}{243}v),\ -1,\ -\frac{5}{3}-\frac{32}{243}v$

Dabei ist vorausgesetzt, daß die Wellenzahl $sp_1 < sp_2 < sp_3$ ist; anderenfalls kehren sich die Vorzeichen der Störungsglieder um. v ist nach (5)

$$v = \frac{o \cdot Z_{JJ'}}{\Delta\nu_{JJ'}}.$$

d. h. bei den Dublett-$\mathfrak{p}$-Termen

$$v = \frac{o \cdot \frac{3}{2}}{\mathfrak{p}_2 - \mathfrak{p}_1}.$$

bei den Triplett-p-Termen

$$v = \frac{o \cdot 2}{p_2 - p_1} = \frac{o \cdot 1}{p_3 - p_2} = \frac{o \cdot 3}{p_3 - p_1}.$$

Zum Vergleich mit der Erfahrung liegt nur spärliches Material vor. Überdies ist zu beachten, daß es sich um die kleinen Störungen in den selbst bereits außerordentlich kleinen Abständen der einzelnen π- und σ-Komponenten handelt, deren Messung ja nur mit den besten Hilfsmitteln zu quantitativ zuverlässigen Daten führt. Herrn Kollegen Back verdanke ich den Hinweis auf einige seiner Messungen, die sich zu zahlenmäßigem Vergleich von Theorie und Erfahrung eignen. Es handelt sich

um das Na-Dublett bei 3303 Å.-E. mit dem feldlosen Linienabstand $\delta\lambda = 0{,}62$ Å.-E. im Feld von 32 988 Gauß, zu dem in dem betrachteten Spektralgebiet die normale Aufspaltung $o = 0{,}169$ Å.-E. gehört[1]). Daher wird nach (5) hier

$$v = \frac{0{,}169 \cdot \frac{3}{2}}{0{,}62} = 0{,}41.$$

Wir stellen nun das gemessene Verhältnis

$$q_{\text{beob.}} = \frac{\text{Abstand zweier Nachbarkomponenten}}{\text{ungestört zu erwartender Abstand dieser Komponenten}}$$

mit dem nach Tabelle 2 berechneten Verhältnis der Abstände

$$q_{\text{ber.}} = \frac{(mg + vg_1)_{\text{I}} - (mg + vg_1)_{\text{II}}}{(mg)_{\text{I}} - (mg)_{\text{II}}} \quad \text{mit} \quad v = 0{,}41$$

je zweier Nachbarkomponenten zusammen:

Tabelle 3 für die relative Vergrößerung der Komponentenabstände.

Komponenten	σ_{10}	π_9	π_8	σ_7	σ_6	σ_5	π_4	π_3	σ_2	σ_1
$q_{\text{beob.}}$ . . .	1,04	0,99	1,07		0,94	1,09	1,03	0,87	1,05	
$q_{\text{ber.}}$	1,00	1,00	1,00		0,92	1,08	1,00	0,92	1,08	

Als Beispiel eines Tripletts betrachten wir das Mg-Triplett $(sp_i) = 5183,\ 5172,\ 5167$ Å.-E., welches Back im Feld 38 900 Gauß ($o = 0.489$ Å.-E.) gemessen hat[2]). Dort wird nach (5)

$$v = \frac{0{,}489 \cdot 3}{16} = 0{,}092.$$

Hier führen Beobachtung und Berechnung zu Tabelle 4.

Tabelle 4 für die relative Vergrößerung der Komponentenabstände.

Komponenten	σ_{18}	π_{17}	σ_{16}	σ_{15}	σ_{14}	π_{13}	π_{12}	σ_{11}	σ_{10}
$q_{\text{beob.}}$ . . .	1,01	1,00		0,89	1,00	1,00	0,99	1,11	
$q_{\text{ber.}}$	1,00	1,00		0,92	1,00	1,00	1,00	1,08	

Komponenten	σ_9	σ_8	σ_7	π_6	π_5	π_4	σ_3	σ_2	σ_1
$q_{\text{beob.}}$ . . .	1,00	0,99	1,02	1,02	1,00	0,96	1,04	0,96	
$q_{\text{ber.}}$	0,99	0,98	1,02	1,01	0,99	0,98	1,02	1,01	

[1]) E. Back. Zur Prestonschen Regel. Tübinger Diss. 1913. S. 22. Gedruckt 1921.

[2]) Vgl. Back-Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien, S. 157—159. Berlin. Verlag J. Springer. 1925.

In Anbetracht der schwierigen Messungen (man beachte die starke Streuung der beobachteten Werte) ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung des quadratischen Zeemaneffekts als befriedigend anzusehen.

Beachtenswert ist noch die den Permanenzsätzen entspringende Folgerung, daß die Abweichungen der Komponentenintervalle von den ungestörten Intervallen, d. h. in Tabelle 3 und 4 die Abweichungen der q von dem ungestörten Wert $q = 1$, sich innerhalb jedes Zeemantypus im Durchschnitt fortheben. Diese Eigenschaft der Linienstörungen hat Back bei seinen Messungen gestörter Typen seinem Störungsausgleich schon seit langer Zeit zugrunde gelegt; diese Ausgleichsmethode findet also ihre Rechtfertigung in den Permanenzsätzen.

Berichtigungen

zu der Arbeit von Max Müller: Über die Abhängigkeit der Röntgenstrahlenausbeute von der Entladungsform[1]).

S. 146, Kleindruck, erste Zeile lies: Energieverteilung statt Energieverschiebung.
S. 148: Auf der rechten Seite der ersten Formel ist der Faktor $e^{-0{,}06\,\mu_\nu}$ hinzuzufügen.
Die zweite Formel lautet $E_\lambda = f(V_{\text{mom.}}\,\lambda)$ statt $E_\lambda = f(\nu_{\text{mom.}}\,\lambda)$.
S. 150, Zeile 2, lies: E_λ'' statt E''.
S. 153, Zeile 14, hinter Scheitelfaktor ist einzufügen: und der Effektivspannung.
S. 155, Zeile 4, lies: E_λ stat E.
S. 156, Zeile 11, vor A_1 ist einzuschieben: zwischen.
S. 158, Fig. 5: Die bei S abzweigenden Ventilröhren sind mit V_1 und V_2 zu bezeichnen. — Die untere Belegung des Kondensators C_1 muß mit der Erde verbunden werden. — Der parallel zum Kondensator liegende Widerstand ist mit R, das Galvanometer mit G zu bezeichnen.
S. 161, Zeile 24, lies: Kurve B statt Kurve A;
Zeile 28, lies: da statt wenn;
oberhalb der Fig. 7 lies: $67{,}2\,\text{kV}_{\text{max}}$ statt $67{,}2\,\text{kV}_{\text{min}}$.
S. 162, Zeile 14, lies: Kurve A statt Kurve B;
Zeile 4 von unten, lies: Kurve B statt Kurve A.
S. 166, letzte Zeile: hinter Spannung ist anzufügen: und des Stromes.

---

[1]) ZS. f. Phys. **28**, 146—168, 1924. Die Korrektur hat dem Verfasser ordnungsgemäß vorgelegen und ist von ihm für druckfertig erklärt worden. Ein Verschulden für die zahlreichen Druckfehler trifft also weder die Redaktion noch die Druckerei.

Über die Rotationswärme des Wasserstoffs.

Von **Erwin Schrödinger** in Zürich.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 24. November 1924.)

Die neuere Entwicklung der Bandentheorie macht bei zweiatomigen Molekülen ein Elektronenimpulsmoment $^1/_2$ senkrecht zur Kernverbindungslinie wahrscheinlich. Der Einfluß hiervon auf die Theorie der Rotationswärme besteht hauptsächlich darin, das berechnete Trägheitsmoment des Moleküls auf $^2/_3$ des früheren Wertes herabzudrücken, das ist auf $1{,}4 \cdot 10^{-41}$ beim Wasserstoff, was zu anderweitigen Schätzungen (Konstante der Dampfdruckformel, Viellinienspektrum) besser stimmt.

Bekanntlich hat A. Eucken[1]) gefunden, daß die Molwärme des gasförmigen Wasserstoffs von etwa $5R/2$ bei Zimmertemperatur auf $3R/2$ bei 60^0 K abfällt. Scheel und Heuse[2]) haben das bestätigt. Daß der Abfall das Abflauen der Drehbewegung (eventuell Präzessionsbewegung) der Molekel widerspiegelt, steht außer Zweifel. Zur quantitativen Darstellung ist eine große Zahl theoretischer Varianten durchgeprüft worden[3]). Wir verdanken insbesondere den eingehenden Untersuchungen F. Krügers[4]) und F. Reiches[5]) die Erkenntnis, daß die bisher ins Auge gefaßten Mechanismen keinen voll befriedigenden Anschluß an die beobachteten Werte ergeben. Die Varianten bestehen nun hauptsächlich in verschiedenen Annahmen über die Verteilung der sogenannten Quantengewichte, d. h. der den einzelnen Rotationszuständen zuzuordnenden Wahrscheinlichkeiten a priori (entsprechend dem „Phasenvolum" der klassischen Theorie). An Mechanismen sind eigentlich nur zwei verschiedene in Betracht gezogen worden, nämlich

1. der resultierende Drehimpuls der Elektronen des Moleküls ist Null: Hantelmodell (Ehrenfest, Reiche u. a.);

2. er fällt in die Richtung der Kernverbindungslinie und ist, in der universellen Einheit $h/2\pi$, gleich Eins: Kreiselmodell (Krüger, Epstein u. a.).

Diese beiden Annahmen schienen ehedem die einzig vernünftigen. Heute hat die Entwicklung der Theorie der Bandenspektren die Möglich-

---

[1]) A. Eucken. Berl. Ber. 1912, S. 141.

[2]) K. Scheel und W. Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 484, 1913.

[3]) Literatur bei A. Eucken, Bericht über die Anwendung der Quantenhypothese auf die Rotationsbewegung der Gasmoleküle, Jahrb. d. Rad. **16**, 361, 1920.

[4]) F. Krüger, Ann. d. Phys. **50**, 346; **51**, 450, 1916.

[5]) F. Reiche, ebenda **58**, 657, 1919.

keit eines nichtganzzahligen Drehimpulses der Elektronen zur Diskussion gestellt [1]), in beliebigem festen Winkel zur Kernverbindungslinie. Im besonderen scheint bei zweiatomigen Molekülen ein Elektronendrehimpuls von der (entweder genauen oder sehr angenäherten) Größe $^1/_2$ senkrecht zur Kernlinie eine beträchtliche Wahrscheinlichkeit zu besitzen [2]). Es ist von Interesse, der Rückwirkung dieser Modifikation des Modells auf den Temperaturverlauf der Rotationswärme nachzugehen [3]).

Die Verhältnisse liegen äußerst einfach. Man darf annehmen, daß die relativ langsame Verlagerung der Kernlinie die Elektronenbewegung sehr angenähert unbeeinflußt läßt [4]), einfach quasi-adiabatisch „mitnimmt". Dann ist dynamisch nur eine gewöhnliche Rotation der Molekel, ohne Präzession, möglich, wie beim gewöhnlichen Hantelmodell, und zwar um die Richtung des Elektronenimpulses, gleichsinnig oder gegensinnig. Man sieht das leicht so ein: Elektronenimpuls (E) und Kernimpuls (K) stehen beide auf der Kernlinie (L) senkrecht, und zwar ersterer nach Annahme, letzterer aus rein kinematischen Gründen. E und K ergeben, komponiert, die invariable Impulsachse (A), auf welcher also L beständig senkrecht stehen muß. Also ist K eine reine Rotation, und zwar um A; da K in die Richtung A fällt, kann auch E nur in diese Richtung oder in die entgegengesetzte fallen. — Die rotierende Molekel hat nun aber Rotationssymmetrie um A, folglich muß ihr resultierendes Impulsmoment ganzzahlig sein, d. h. K muß halbzahlig sein. Sei ω die Winkelgeschwindigkeit, J das Trägheitsmoment, so muß

$$\omega J = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2} \cdots \pm\frac{2n-1}{2} \cdots \times \frac{h}{2\pi}$$

sein. Die Energien der „erlaubten" Zustände sind also

$$\frac{\omega^2 J}{2} = \frac{1}{4}, \frac{9}{4}, \frac{25}{4} \cdots \frac{(2n-1)^2}{4} \times \frac{h^2}{8\pi^2 J}. \qquad (1)$$

Es ist anzumerken, daß jeder dieser Energiewerte zu zwei dynamisch wesentlich verschiedenen Zuständen der Molekel gehört, der erste z. B.

[1]) A. Kratzer, Sitzungsber. d. München. Akad. 1922, S. 107; H. A. Kramers und W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **13**, 351, 1923.

[2]) A. Kratzer, l. c.; Ann. d. Phys. (4) **71**, 72, 1923; ZS. f. Phys. **23**, 298, 1924; R. Mecke, ZS. f. Phys. **28**, 261, 1924.

[3]) A. Sommerfeld weist in der eben erschienenen 4. Auflage von „Atombau und Spektrallinien" S. 737, Anm. 1, auf diese Möglichkeit hin.

[4]) Wir beschränken uns in dieser Notiz auf den Temperaturbereich bis etwa 300° K, in dem der Rotationseffekt an der spezifischen Wärme hauptsächlich sich abspielt, und vernachlässigen auch die Wechselwirkung zwischen Rotation und Kernschwingung sowie die Veränderlichkeit des Trägheitsmomentes infolge der Zentrifugalkräfte; vgl. E. C. Kemble und J. H. v. Vleck, Phys. Rev. **21**, 653, 1923.

zur gleichsinnigen Rotation $^1/_2$, Gesamtimpuls 1, und zur gegensinnigen, Gesamtimpuls 0. Die Energien sind auch in Wahrheit nur angenähert gleich, nämlich nur mit Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen Rotation und Elektronenbewegung; in der Bandentheorie führt das zu den Kratzerschen „falschen Dubletts", deren Aufspaltung mit wachsendem Abstand von der Nullinie gesetzmäßig zunimmt.

Seien nun $g_1, g_2, g_3 \dots g_n \dots$ die den Energiewerten (1) zugeordneten Quantengewichte, genauer gesagt, je die Summe der beiden zu einem Energiewert gehörigen Gewichte. Ferner zur Abkürzung

$$\Theta' = \frac{h^2}{32\,\pi^2\,k\,J},$$

(k = Boltzmannkonstante). Die Plancksche „Zustandssumme" für die rotatorischen Freiheitsgrade wird dann

$$\Sigma = g_1 e^{-\frac{\Theta'}{T}} + g_2 e^{-\frac{9\Theta'}{T}} + \dots + g_n e^{-\frac{(2n-1)^2\Theta'}{T}} + \dots$$

Der Rotationsbeitrag zur Planckschen charakteristischen Funktion pro Mol wird

$$\psi = R \ln \Sigma.$$

Der Inhalt an Rotationsenergie

$$U_r = T^2 \frac{\partial \psi}{\partial T}$$

und die Rotationswärme

$$C_r = \frac{\partial}{\partial T}\left(T^2 \frac{\partial \psi}{\partial T}\right).$$

Das gibt

$$\frac{C_r}{R} = x'^2 \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \ln (g_1 e^{-x'} + g_2 e^{-9x'} + g_3 e^{-25x'} + \dots + g_n e^{-(2n-1)^2 x'})$$

$$\left(x' = \frac{\Theta'}{T} = \frac{h^2}{32\,\pi^2\,J\,k\,T}\right). \tag{2}$$

In der Summe darf $e^{-x'}$ als Faktor fortbleiben, weil sein Logarithmus, zweimal nach x' differenziert, Null gibt. Also

$$\frac{C_r}{R} = x'^2 \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \ln (g_1 + g_2 e^{-8x'} + g_3 e^{-24x'} + \dots + g_n e^{4n(n-1)x'} + \dots). \tag{3}$$

Die Exponenten sind alle durch 8 teilbar. Wir setzen

$$x = 8\,x' = \frac{h^2}{4\,\pi^2\,J\,k\,T} = \frac{\Theta}{T}; \quad \Theta = \frac{h^2}{4\,\pi^2\,J\,k}. \tag{4}$$

Dann wird

$$\frac{C_v}{R} = x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \ln (g_1 + g_2 e^{-x} + g_3 e^{-3x} + \cdots + g_n e^{-\frac{n(n-1)}{2} x} + \cdots). \quad (5)$$

Die Ausrechnung ergibt, wenn man sich auf die ersten drei Summenglieder beschränkt,

$$\frac{C_v}{R} = \frac{g_2}{g_1} x^2 e^{-x} \cdot \frac{1 + 9\frac{g_3}{g_2} e^{-2x} + 4\frac{g_3}{g_1} e^{-3x}}{\left(1 + \frac{g_2}{g_1} e^{-x} + \frac{g_3}{g_1} e^{-3x}\right)^2}. \quad (6)$$

Der Verlauf hängt nun natürlich sehr wesentlich von den Gewichtszahlen g_1 ab. Die Forderungen der Theorie sind aber in diesem Punkte, wie man weiß, so ungewiß, daß lieber versucht wurde, die Gewichtsverhältnisse den Beobachtungsdaten möglichst gut anzupassen, wie schon Eucken einmal vorgeschlagen hat. Für große x (kleine T) bildet der Bruchfaktor in (6) nur eine unbedeutende Korrektion. Bis herab zu $x = 7$ ist er gleich 1 zu setzen für jede vernünftige Annahme über die Gewichte. Von da ab sinkt er langsam unter 1 wegen des Gliedes mit g_2 im Nenner. Die Glieder mit g_3 beginnen erst von etwa $x = 5$ an ganz langsam Einfluß zu gewinnen und den Bruch nach Durchlaufen eines Minimums wieder zu vergrößern: die fortgebliebenen Glieder (mit g_4 usw.) werden erst für $x < 2$ allmählich merkbar.

Aus den Messungen bei tiefer Temperatur (35 bis 110°) ergibt sich nun, daß Θ [s. (4)] um 550° sein muß, während g_2/g_1 noch einige Freiheit hat, etwa zwischen $^3/_2$ und $^5/_2$, was durch relativ kleine Θ-Änderungen ausgeglichen werden kann. Eine schärfere Bestimmung des ersten Gewichtsverhältnisses ergibt sich aus folgendem: die Zimmertemperatur, wo nach Ausweis des Experiments C_v den Äquipartitionswert R bis auf höchstens 8 bis 10 Proz. erreicht haben muß, entspricht etwa $x = 2$ und liegt daher jedenfalls noch im Geltungsbereich der abgekürzten Formel (6). Nun steht g_2/g_1 in einflußreicher Weise als Faktor vor dem Ganzen. Wird er zu klein gewählt, so steht zur Hebung der Kurve auf den Zimmerwert nur mehr g_3 zur Verfügung und es werden dafür g_3-Werte erfordert, die nicht bloß an sich unvernünftig sind, sondern die über der Zimmertemperatur rasch über den Äquipartitionswert hinausschießen, was die Beobachtungen verbieten. So ergibt sich, daß g_2/g_1 nicht merklich kleiner als 2 sein kann. Aber auch nicht wesentlich größer. Das verbietet die, leider einzige, Messung im Zwischengebiet, bei $T = 196{,}5°$K, die, wie schon oft bemerkt wurde, auffallend tief liegt, aber bei Eucken und Scheel u. Heuse ganz scharf übereinstimmt. Mit $g_2/g_1 > 2$

würde die Kurve unmöglich hoch an dieser Messung vorbeiführen, eher läßt diese Messung einen etwas kleineren Wert von g_2/g_1 wünschen. Damit ist also g_2/g_1 jedenfalls in enge Grenzen eingeschlossen und nun ergibt sich g_3/g_2 wieder durch Kompromiß, und zwar wieder zu 2. Ein kleinerer Wert würde die Kurve bis zur Zimmertemperatur nicht ausreichend heben, ein merklich größerer im anschließenden Gebiet rasch über R hinausführen, bei jeder irgend möglichen Annahme über g_4 usw. Es ergibt sich also, jedenfalls sehr annähernd,

$$g_1 : g_2 : g_3 = 1 : 2 : 4.$$

Mit diesen Werten und $\Theta = 565$ ist Kurve A der Fig. 1 gezeichnet. Sie überschießt den fatalen Punkt bei $T = 196{,}5$ immer noch um etwa

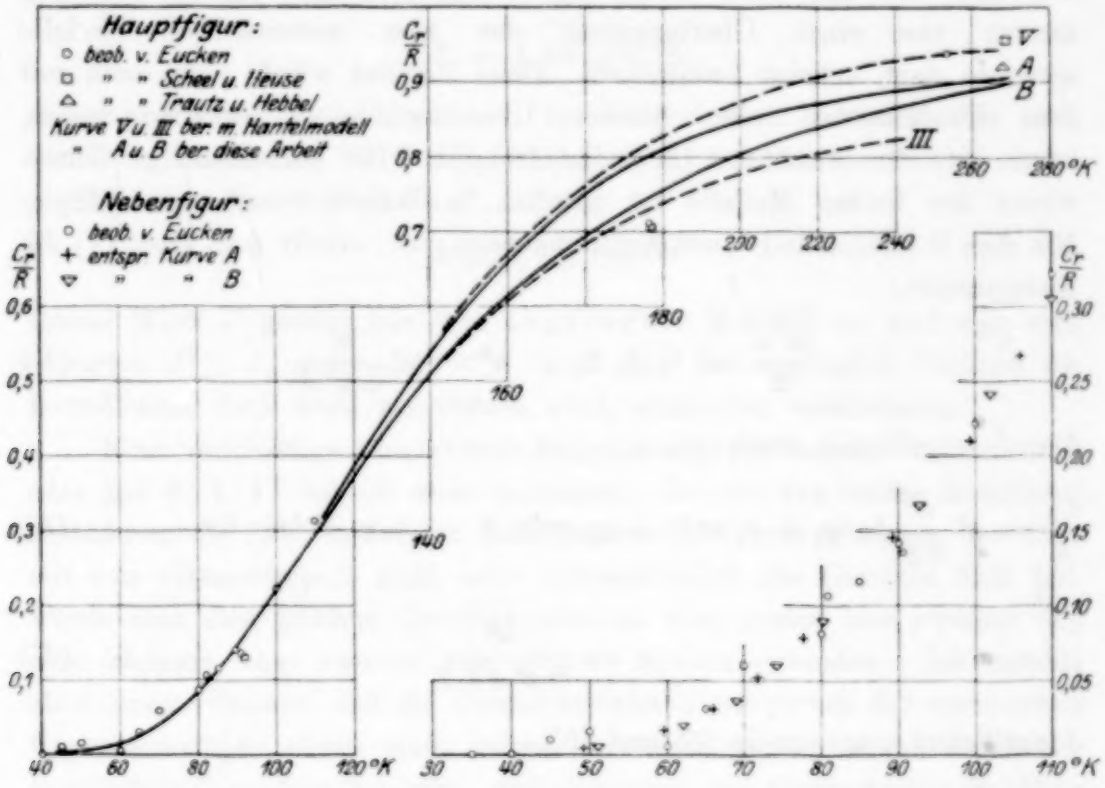


Fig. 1.

11 Proz. — man darf freilich nicht vergessen, daß das nur $4^1/_2$ Proz. des gesamten gemessenen Molwärmewertes sind (in der Figur ist nur C_r aufgetragen). Bei Zimmertemperatur ist die Übereinstimmung mit einer neueren Messung von Trautz und Hebbel[1]) (auf welche Herr Eucken mich freundlichst hinwies) befriedigend.

[1]) M. Trautz und K. Hebbel, Ann. d. Phys. **74**, 285, 1924.

Läßt man größere Zahlen für die Gewichtsverhältnisse zu, so kann man die Übereinstimmung noch etwas verbessern. Kurve *B* ist mit

$$g_1 : g_2 : g_3 = 4 : 7 : 17; \quad \Theta = 544$$

gezeichnet. Es ist das aber schon die äußerste statthafte Deformation der Kurve in diesem Sinne! Auch mit völlig irrationalen Gewichtszahlen würde man nicht weiter gehen können, weil jede weitere Verkleinerung von g_2 und Vergrößerung von g_3 bei jeder vernünftigen Annahme über g_4 den Äquipartitionswert zwischen 0^0 C und 100^0 C überschreiten läßt.

Zum Vergleich sind die aus dem einfachen Hantelmodell berechneten Kurven *V* und *III* nach F. Reiches Arbeit eingetragen. Ob man danach von einer Überlegenheit des hier untersuchten Modells sprechen darf, scheint zweifelhaft. Ohne Zweifel würde sich auch mit dem Hantelmodell eine bessere Übereinstimmung erzielen lassen, wenn man die Wahl der Gewichte freigibt. Der formelmäßige Unterschied der beiden Modelle ist nämlich in Wahrheit sehr geringfügig. Mit dem Hantelmodell, „mit Nullpunktsenergie", erhält man statt (1) die Energiereihe:

$$\frac{\omega^2 J}{2} = 1,\ 4,\ 9,\ \ldots\ n^2\ \ldots \times \frac{h^2}{8\pi^2 J}. \tag{1'}$$

Daraus ergibt sich statt (5)

$$\frac{C_r}{R} = y^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \ln\left(g_1 + g_2 e^{-3y} + g_3 e^{-8y} + \cdots + g_n e^{-(n^2-1)y} + \cdots\right) \tag{5'}$$

mit

$$y = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T}. \tag{4'}$$

Identifiziert man nun in (5) und (5')

$$3y \sim x,$$

so stimmen (5) und (5') in den ersten Gliedern sehr nahe überein. In (5') nehmen die Exponenten anfangs nur um ganz weniges langsamer zu als in (5). — Da nun aber nach (4) und (4') nicht $3y = x$, sondern $2y = x$, so muß zur Wiedergabe desselben empirischen Verlaufs in (5') das Trägheitsmoment J etwa im Verhältnis 3 : 2 größer angenommen werden als in (5). In der Tat berechnen sich zu den einzelnen Kurven der Figur aus den oben angegebenen Θ-Werten nach (4) bzw. nach

F. Reiche folgende Werte für das Trägheitsmoment des Wasserstoffmoleküls[1]):

$$\text{Formel (5)} \begin{cases} \text{Kurve } A & J = 1{,}43 \;.10^{-41} \\ \text{Kurve } B & J = 1{,}48 \;.10^{-41} \end{cases}$$

$$\text{Formel (5')} \begin{cases} \text{Kurve } V & J = 2{,}095.10^{-41} \\ \text{Kurve } III & J = 2{,}214.10^{-41} \end{cases}$$

Der dritte zum ersten und der vierte zum zweiten stehen sehr genau im Verhältnis 3 : 2.

Dies scheint nun doch für das hier behandelte Modell mit Elektronenimpulsmoment zu sprechen. Denn die kleinen J-Werte sind aus mehreren Gründen wahrscheinlicher. In dem oben erwähnten Bericht rechnet Eucken aus der Dampfdruckkurve des H_2

$$J = 1{,}43 \,.10^{-41}$$

als wahrscheinlichsten Wert aus, in einer neueren Arbeit[2]) den noch kleineren Wert $1{,}0 \,.10^{-41}$. — Aus einigen Banden des Viellinienspektrums findet W. Lenz[3])

$$J' = 1{,}85 \,.10^{-41}.$$

Dieser Wert J' gehört nun dem angeregten Molekül an, und man muß erwarten $J' > J$, nicht aber $< J$, weil sich im angeregten Zustand die Kerndistanz doch wohl vergrößern wird, nicht aber verkleinern.

Eine vernünftige theoretische Begründung der Gewichtsreihe 1 : 2 : 4 oder gar 4 : 7 : 17 ist mir nicht gelungen. Da von den beiden Rotationszuständen, die zum niedersten Rotationsenergieniveau gehören, der eine, mit dem Gesamtimpuls Null, sehr wahrscheinlich das Gewicht Null hat, würde man eine größere Gewichtszunahme vom ersten zum zweiten und eine kleinere vom zweiten zum dritten Niveau erwarten. Ich möchte aber daran erinnern, daß die Gewichtsverhältnisse gerade der untersten Quantenzustände etwas sind, wovon wir noch gar keine auf Erfahrung gegründete Kenntnis besitzen, und daß auch die theoretischen Schlüsse hier doch wohl sehr viel unsicherer sind als bei den höheren Niveaus, wo der Gesichtspunkt der Korrespondenz die Sache praktisch eindeutig regelt.

---

[1]) Unter Rücksicht auf die Kernschwingung und das veränderliche Trägheitsmoment reduziert sich der erste Reichesche Wert nach Kemble und v. Vleck, l. c., auf $J = 1{,}975 \,.10^{-41}$.

[2]) A. Eucken, E. Karwat und F. Fried, ZS. f. Phys. **29**, 1, 1924.

[3]) W. Lenz, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 638, 1919.

Anhang.

Lediglich zum eventuellen Nachzeichnen gebe ich hier das Zahlenmaterial zu den Kurven *A* und *B*. Für e^{-x} wurden die Grunerschen Tabellen, im übrigen der Rechenschieber benutzt.

x	Kurve *A*, $\Theta = 565$, $g_1 : g_2 : g_3 = 1 : 2 : 4$		Kurve *B*, $\Theta = 544$, $g_1 : g_2 : g_3 = 4 : 7 : 17$	
	T	C_r/R	T	C_r/R
11,04	51,2	0,0039	49,3	0,0034
9,10	62,1	0,0185	59,8	0,0162
8,28	68,2	0,0348	65,7	0,0304
7,60	74,4	0,0578	71,6	0,0506
7,00	80,7	0,0894	77,8	0,0780
6,10	92,7	0,166	89,2	0,145
5,52	102,2	0,240	98,5	0,210
5,13	110,1	0,304	106,0	0,267
4,00	141,1	0,547	136,0	0,481
3,32	170,2	0,709	163,9	0,632
2,87	196,8	0,799	—	—
2,77	—	—	196,5	0,744
2,74	206,1	0,821	198,6	0,750
2,38	237,2	0,866	219,3	0,802
2,00	282,5	0,903	272,0	0,879
1,98	285,2	0,904	—	—
1,88	—	—	289,0	0,900

Zusatz bei der Korrektur, am 19. Dez. 1924. H. S. Allen (Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 69, 1924) vermag die sieben Linienserien der sogenannten ersten Fulcherschen Bande (in Rot und Orange) darzustellen mit Konstanten, welche den Trägheitsmomenten

$J'_a = 1{,}761 \cdot 10^{-41}$ für den Anfangszustand der Emission,
$J'_e = 1{,}827 \cdot 10^{-41}$ „ „ Endzustand „ „

entsprechen. Dabei werden die ersten drei Serien als Übergänge zwischen halbzahligen, die letzten vier als Übergänge zwischen ganzzahligen Rotationsenergieniveaus aufgefaßt. Die drei Serien der sogenannten zweiten Fulcherschen Bande (im Gelbgrün) ergeben, als positive (*R*-)Zweige aufgefaßt, J'-Werte zwischen 1,50 und $1{,}62 \cdot 10^{-41}$, etwas verschieden je nach der Numerierung. (Als *P*-Zweige aufgefaßt, ergeben sie merklich kleinere J'-Werte, bis herab zu $1{,}26 \cdot 10^{-41}$.) Ähnliche Größen (1,71 bis 1,85) ergeben sich nach Kiuti (Proc. Phys. Math. Soc. Japan **5**, 9, 1923). Alle diese Werte entsprechen angeregten Zuständen, da bekanntlich keine dieser Serien in Absorption erscheint, und sie sind, wenn man von der Auffassung der zweiten Fulcherbande als *P*-Zweige

absieht, auch wirklich alle größer als unser J für den Normalzustand. Allerdings bleibt merkwürdig, daß — mit einer einzigen zweifelhaften Ausnahme bei Kiuti — alle geordneten Serien sich als Übergänge von einem kleineren zu einem größeren Trägheitsmoment (in Emission) darstellen, was den Plausibilitätsschluß: J' (angeregt) $> J$ (normal), vielleicht erschüttern könnte. — Bei einem kürzlich von O. W. Richardson und T. Tanaka (Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 679, 1924) geordneten Serientripel, das rund dreimal größere J-Werte verlangt, kann es sich, wie die Autoren auch selbst sagen, wohl kaum um H_2-Moleküle handeln.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Wellenlänge einer Absorptionsgrenze, sowie über die K-Absorptionsgrenzen des Nickels und des Zinks.

Von **B. Walter** in Hamburg.

(Eingegangen am 2. Dezember 1924.)

§ 1. Das Verfahren. Die Wellenlänge einer Absorptionsgrenze läßt sich in der Regel bei weitem nicht mit derselben Genauigkeit bestimmen wie diejenige einer Spektrallinie. Es dürfte daher angebracht sein, darauf hinzuweisen, daß es unter Umständen doch möglich ist, auch im ersteren Falle die gleiche Genauigkeit zu erreichen wie im letzteren: dann nämlich, wenn es gelingt, eine Spektrallinie zu finden, welche zufällig gerade in die fragliche Grenze hineinfällt. Benutzt man nämlich dann zur Aufnahme des zu untersuchenden Absorptionsspektrums eine Röntgenröhre mit einer Antikathode, welche diese Linie aussendet, so erkennt man die genannte Eigenschaft derselben sofort aus dem Vergleich ihrer Intensität mit derjenigen benachbarter Linien in dem gewöhnlichen Spektrum der Röhre einerseits und in dem genannten Absorptionsspektrum andererseits. In dem Falle ferner, wo die Linie nicht genau in die fragliche Grenze fällt, zeigt sich immerhin, ob ihre Wellenlänge kleiner oder größer ist als die dieser Grenze, da nämlich die Absorption derselben in beiden Fällen bekanntlich einen ganz gewaltigen Unterschied aufweist.

Als Beispiele für die Anwendung des hiermit skizzierten Verfahrens werden im nächsten Paragraphen die K-Absorptionsgrenzen des Nickels und des Zinks näher bestimmt, zwei Grenzen, die nämlich bisher nur sehr unsicher bekannt sind.

§ 2. Die K-Absorptionsgrenzen des Nickels und des Zinks. Nach der bekannten Kosselschen Theorie der Entstehung der Linienspektren der Röntgenstrahlen muß die Wellenlänge der Absorptionsgrenze einer Linienreihe kleiner sein als diejenige der härtesten Linie der Reihe, bei der K-Reihe also als die der γ-Linie dieser Reihe. Vergleicht man nun aber in dieser Hinsicht für diejenigen Elemente, für welche beide Wellenlängenwerte bestimmt sind, diese Werte miteinander, so findet man, daß die obige Forderung der Theorie durchaus nicht immer zutrifft. In der Hauptsache liegt dies nun allerdings daran, daß die genannten beiden Wellenlängen so dicht beieinanderliegen, daß die Unterschiede beider schon in die Grenze der Beobachtungsfehler fallen.

die ja zumal bei der Absorptionsgrenze verhältnismäßig groß sind. Bei zwei Elementen jedoch, dem Ni und dem Zn, ist dieser Unterschied, wenn wir wenigstens die bisher als am zuverlässigsten geltenden Messungen von Duane und Hu[1]) heranziehen, erheblich größer als die Fehlergrenze; denn nach diesen Beobachtern soll die Absorptionsgrenze des Ni bei 1489,0 und die des Zn bei $1296{,}3 \cdot 10^{-11}$ cm liegen, während die Wellenlänge der $K\gamma$-Linie dieser beiden Elemente nach Siegbahn und Dolejsek[2]) bzw. 1485,4 und $1281{,}1 \, 1^{-11}$ cm beträgt. Nehmen wir also die Kosselsche Theorie als richtig und die Genauigkeit der letztgenannten beiden Ziffern bis auf eine Einheit der fünften Stelle gehend an — was berechtigt erscheint —, so müssen die angegebenen Werte der Absorptionsgrenzen beim Ni um mehr als 36 und beim Zn sogar um mehr als 152 Einheiten ihrer letzten Stelle zu groß sein. Unter diesen Umständen schien es erwünscht, die hier zweifellos vorhandenen Unstimmigkeiten aufzuklären.

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren der genannten beiden Elemente benutzte ich nun eine Röntgenröhre mit einer Glühkathode aus Wolframdraht, einer Cu-Antikathode und einem Lindemannfenster, die bereits mehrere hundert Stunden unter stärkster Beanspruchung gearbeitet hatte, und in deren Spektrum daher neben der K-Linienreihe des Antikathodenmetalls (Cu) auch die linienreiche L-Reihe des Glühdrahtes (W) auftrat, die natürlich von den vom Glühdraht zerstäubten und auf der Antikathode niedergeschlagenen W-Teilchen herrührte. Außerdem zeigte die Röhre in ungefähr der gleichen Intensität wie das L-Spektrum des W auch noch das K-Spektrum des Ni, das von der Zerstäubung der den Glühdraht umgebenden kastenartigen „Sammelvorrichtung“ herrührte, die nämlich hier aus Nickelblech bestand.

Um nun mit dieser Röhre zunächst die Absorptionsgrenze des Ni zu bestimmen, wurden mit derselben einerseits ein Spektrum ohne Filter und andererseits zwei Spektren mit einem Ni-Filter von bzw. 0,0095 und 0,0163 mm Dicke unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommen, nur daß in den beiden letzteren Fällen entsprechend länger exponiert wurde. Der Vergleich dieser drei Spektren zeigte dann, daß die Absorptionsgrenze des Ni in die unmittelbare Nähe der $L_{\alpha'}$-Linie des W [$\lambda = 1484{,}52$[3])] fallen mußte, denn diese Linie war in den mit Filter aufgenommenen

[1]) Phys. Rev. **14**, 516, 1919.

[2]) ZS. f. Phys. **10**, 159, 1922.

[3]) Die Wellenlängen sind stets nach M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Berlin 1924, angegeben.

Spektren in ganz anderer Weise geschwächt als die in ihrer unmittelbaren Nähe liegende L_α-Linie des W ($\lambda = 1473{,}48$) einerseits und K_β-Linie des Ni ($\lambda = 1497{,}03$) andererseits. Von diesen beiden letzteren Linien wurde ferner die erstere von den Ni-Filtern stark und die letztere schwach absorbiert. Um dies genauer zu zeigen, sind in der Tabelle 1 die in den drei beschriebenen Aufnahmen in bekannter Weise geschätzten Intensitäten der genannten drei Linien mit ihren Wellenlängen angegeben; und zwar ist dabei die Intensität der schwach absorbierten Ni_β-Linie stets $= 10$ gesetzt.

Tabelle 1.

Relative Intensitäten der drei Linien K_β des Ni und $L_{\alpha'}$ und L_α des W in den ohne und mit Ni-Filter aufgenommenen drei Spektren a, b und c.

Linie	$\lambda \cdot 10^{11}$ cm	Intensität in Aufnahme		
		a	b	c
Ni_β	1497,03	10	10	10
$W_{\alpha'}$	1484,52	8	5	2
W_α	1473,48	50	8	1
Dicke des Ni-Filters mm		0,0000	0,0095	0,0163

Während also hiernach die W_α-Linie in der ohne Filter gemachten Aufnahme a etwa fünfmal so stark ist wie die Ni_β-Linie, hat die erstere in dem mit dem stärksten Ni-Filter aufgenommenen Spektrum c nur noch etwa $^1/_{10}$ von der Intensität der letzteren, so daß also jene zu den stark und diese zu den schwach absorbierten Strahlen gehört. Die $W_{\alpha'}$-Linie dagegen nimmt eine Mittelstellung zwischen den beiden anderen Linien ein: ihre Intensität bleibt in den drei Aufnahmen a, b und c im Verhältnis zu derjenigen von Ni_β nicht die gleiche, und sie gehört also auch nicht wie diese zu den von Ni schwach absorbierten Linien; andererseits nimmt sie aber auch nicht mit wachsender Stärke des Ni-Filters in dem rapiden Verhältnis ab wie die W_α-Linie, so daß sie also auch nicht zu den vom Ni stark absorbierten Linien gehören kann. Sie muß daher in der Grenze selbst liegen oder mit anderen Worten: es muß die Wellenlänge der K-Absorptionsgrenze des Ni gleich derjenigen der L_α-Linie des W, d. h. gleich $1484{,}5 \cdot 10^{-11}$ cm sein.

Bei dieser Schlußweise ist allerdings vorausgesetzt, daß die fragliche Absorptionsgrenze nur eine außerordentlich geringe Breite hat, eine Annahme, der aber nach allem, was man bisher über diese Grenzen weiß, nichts im Wege stehen dürfte. Im übrigen scheint aber auch unser Wert selbst allen Anforderungen zu genügen, die man aus theoretischen

Gründen an ihn stellen muß. In der nachstehenden Abhandlung wird dies noch näher erörtert werden; hier sei nur darauf hingewiesen, daß unser Wert auch die Kosselsche Theorie befriedigt, da er tatsächlich etwas kleiner ist als der Wellenlängenwert der $K\gamma$-Linie dieses Elements, $\lambda = 1485{,}4 \cdot 10^{-11}$ cm. Der Unterschied beträgt allerdings nur $0{,}9 \cdot 10^{-11}$ cm oder also nur 0,06 Proz. der Werte selbst.

Schließlich muß zu den im obigen aus den Zahlen der Tabelle 1 gezogenen Schlüssen noch erwähnt werden, daß dabei nicht die Tatsache berücksichtigt wurde, daß in den drei Aufnahmen *a*, *b* und *c* der Tabelle mit der $L_{\alpha'}$-Linie des W auch die $K\gamma$-Linie des Ni zusammenfällt, deren Wellenlänge sich ja nur ganz unbedeutend von der der Absorptionsgrenze unterscheidet. Es beträgt indessen die Intensität der $K\gamma$-Linie des Ni, wie ich mich durch besondere Aufnahmen überzeugt habe, nur etwa 1 Proz. von der der K_β-Linie dieses Elements, so daß wir die erstere daher in unserer Tabelle 1 nur mit der Intensität 0,1 einzusetzen hatten und sie daher mit Recht vernachlässigen konnten.

Kommen wir sodann zu der Bestimmung der Absorptionsgrenze des Zn nach der beschriebenen Methode, so lagen nun allerdings in diesem Falle bei Anwendung der beschriebenen Röhre die Verhältnisse nicht ganz so günstig wie vorhin beim Ni, immerhin ergaben sich aber auch hier recht interessante Verhältnisse. Der Vergleich zweier Spektren der Röhre, von denen das eine ohne Filter und das andere mit einem Zn-Filter von 0,0150 mm Dicke aufgenommen war, zeigte zunächst, daß die Absorptionsgrenze des Zn in unmittelbarer Nähe der L_β-Linie des W ($\lambda = 1279{,}17$) liegen mußte, und daß der oben angegebene Wert von 1296,3 von Duane und Hu ganz außer Frage kam. Bei der Bestimmung desselben muß offenbar ein gröberes Versehen vorgekommen sein. Nach meinen Aufnahmen mit Zn-Filter schien es zunächst, als ob die Wellenlänge der Absorptionsgrenze sogar etwas kleiner als der angegebene Wert der W_β-Linie sei, da nämlich darin die Übergangsstelle von den stark zu den schwach geschwärzten Teilen des kontinuierlichen Spektrums auf der kurzwelligen Seite jener Linie lag. Aus dem Vergleich der Intensität der genannten Linie mit derjenigen der zahlreichen in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft liegenden Linien des W_L-Spektrums in den erwähnten beiden Aufnahmen ergab sich jedoch mit Sicherheit, daß die β-Linie desselben schon zu den vom Zn stark absorbierten Linien gehört und mithin die Wellenlänge der Zn-Absorptionsgrenze größer als 1279,17 sein muß. Um dies näher zu beweisen, sind in der Tabelle 2 wieder wie oben die in den beiden Aufnahmen ohne und mit Zn-Filter geschätzten

Intensitäten der hier in Frage kommenden Linien des L-Spektrums des W mit ihren Wellenlängen angegeben, wobei die Intensität der langwelligsten, φ', in beiden Aufnahmen wieder $= 10$ angenommen wurde.

Tabelle 2.

Relative Intensitäten der Linien φ', ι, β, φ und γ des L-Spektrums des W in den ohne und mit Zn-Filter aufgenommenen zwei Spektren a und b.

Linie	$\lambda \cdot 10^{11}$ cm	Intensität in	
		a	b
φ'	1298,74	10	10
ι	1287,1	2	2
β	1279,17	60	6
φ	1260,00	15	2
γ	1241,91	40	5
Dicke des Zn-Filters . . . mm		0,0000	0,0150

Aus der Tabelle ersieht man sofort, daß die beiden ersten Linien auf der langwelligen und die drei anderen auf der kurzwelligen Seite der Absorptionsgrenze des Zn liegen müssen; denn die letzteren sind in der Aufnahme b im Vergleich zu a ganz erheblich viel stärker geschwächt als die ersteren, während die Schwächung der einzelnen Linien jeder dieser beiden Gruppen ungefähr die gleiche ist. Die Zahlen der Tabelle 2 bilden also den zweifelsfreien Beweis dafür, daß die Wellenlänge der Absorptionsgrenze des Zn größer als 1279,17 ist; und der oben erwähnte Umstand, daß die Übergangsstelle von dem stark zu dem schwach geschwärzten Teile des kontinuierlichen Spektrums, eine Stelle, die ja für gewöhnlich die zu ermittelnde Absorptionsgrenze darstellt, in der Aufnahme b der Tabelle auf der kurzwelligen Seite jener Linie zu liegen scheint, ist daher so zu erklären, daß sich hier diese Linie, deren Intensität ja, wie die Tabelle zeigt, auch in Aufnahme b noch recht groß ist, an den stärker geschwärzten Teil des kontinuierlichen Spektrums anlagert und so eine kürzere Wellenlänge der Absorptionsgrenze vortäuscht.

Um wieviel größer als 1279,17 die gesuchte Absorptionsgrenze des Zn ist, läßt sich nun allerdings aus den beschriebenen Aufnahmen nicht ermitteln; und für diese Aufgabe würde auch das Vorhandensein der L_β-Linie des W an dieser Stelle, wie aus den soeben gegebenen Darlegungen hervorgeht, eher störend als förderlich sein. Immerhin können wir aber, wenn wir auch hier die Kosselsche Theorie als richtig annehmen und also daraus schließen, daß der Wellenlängenwert der Grenze kleiner ist als der der γ-Linie der zugehörigen Reihe, d. h. also kleiner

als 1281,11 . 10^{-11} cm, aus unseren obigen Betrachtungen noch folgern, daß die gesuchte Absorptionsgrenze des Zn zwischen 1279,17 und 1281,11 liegen, d. h. also rund 1280 . 10^{-11} cm sein muß.

Ferner ergibt sich daraus aber auch noch, daß die Wellenlängenwerte der γ-Linie und der Grenze sich hier um weniger als 1281,11 — 1279,17 = 1,94 . 10^{-11} cm, d. h. um weniger als 0,152 Proz. der Werte selbst unterscheiden müssen, ein Resultat, das gleichzeitig eine gewisse Bestätigung des oben beim Ni gefundenen bildet, wonach der genannte Unterschied bei diesem Element nur 0,06 Proz. betrug. Die fraglichen beiden Stoffe unterscheiden sich nämlich in bezug auf die Größe ihrer Atomnummer nur um zwei Einheiten, so daß, wie ich in der nachstehenden Abhandlung zeigen werde, bei ihnen in der genannten Beziehung annähernd die gleichen Verhältnisse vorliegen müssen. Hier sei nur noch darauf hingewiesen, daß sich aus den Zahlen der Tabelle 2 noch die Tatsache ergibt, daß eine Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge um weniger als 0,15 Proz. kleiner ist als diejenige der Absorptionsgrenze des Zn, die charakteristische Strahlung dieses Elements schon voll anregt; denn die β-Linie des W wird ja nach jener Tabelle beim Durchgang durch das Zn-Filter in ungefähr dem gleichen Maße geschwächt, wie die viel weiter von der Grenze abliegenden φ- und γ-Linien desselben. Berücksichtigen wir andererseits, daß nach vielfachen Versuchen anderer Beobachter die γ-Linie der K-Reihe eines Elementes noch zu den schwach absorbierten Strahlen desselben gehört und also die charakteristische Strahlung desselben noch nicht anregt, so folgt hieraus, daß die Absorptionsgrenze selbst nur einen außerordentlich schmalen Bezirk des Spektrums darstellt, dessen Breite z. B. hier beim Zn geringer als 1,94 . 10^{-11} cm ist. Daß aber andererseits diese Breite auch nicht unendlich klein sein kann, ergibt sich wieder aus den oben beschriebenen Beobachtungen über die Absorptionsgrenze des Ni; denn dort fanden wir, daß die Strahlen der Linie $L_{\alpha'}$ des W weder zu den stark noch zu den schwach absorbierten Strahlen des Ni zu rechnen sind, sondern eine mittlere Stellung zwischen beiden einnehmen, so daß also der Übergang zwischen diesen beiden Strahlengattungen hier nicht ein vollkommen unstetiger sein kann. Es dürfte von Interesse sein, die Breite dieser Übergangszone in einem oder mehreren Fällen noch etwas genauer als es oben beim Zn geschehen ist, festzulegen, eine Aufgabe, die sich mit Sicherheit wohl nur nach dem hier geschilderten Verfahren der Untersuchung der Absorption einer der Absorptionsgrenze möglichst benachbarten Spektrallinie lösen läßt; denn einer direkten Messung dieser Breite an der Absorptionsgrenze selbst dürfte die durch

Unvollkommenheiten des Kristalls des Spektrometers bedingte Unschärfe dieser Grenze ganz erhebliche Schwierigkeiten bereiten.

Um aber schließlich noch einmal auf das hier beschriebene und durch zwei Beispiele näher erläuterte Verfahren zur Bestimmung der Wellenlänge einer Absorptionsgrenze mit Hilfe der Stärke der Absorption einer der Grenze möglichst benachbarten Spektrallinie zurückzukommen, so ist noch darauf hinzuweisen, daß die Genauigkeit dieser Bestimmungen natürlich von derjenigen der in Frage kommenden Linie abhängt. Aus den Tabellen 1 und 2 geht nun hervor, daß Siegbahn die Wellenlängenwerte der dort in Betracht kommenden Linien in der Regel mit sechs Ziffern anführt, so daß man also wohl annehmen kann, daß dieselben dann bis auf eine Einheit der fünften Stelle sicher sind.

Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren beschrieben, die Wellenlänge einer Absorptionsgrenze dadurch zu bestimmen, daß man das fragliche Absorptionsspektrum mit einer Röntgenröhre aufnimmt, die ein Linienspektrum aussendet, von welchem eine Linie in möglichster Nähe der zu messenden Grenze liegt. Aus der Stärke der Absorption dieser Linie im Vergleich zu der benachbarter Linien, zu deren Bestimmung wegen der außerordentlich starken Änderung, welche diese Absorption in der Grenze selbst erfährt, eine einfache Schätzung genügt, läßt sich dann ohne weiteres auf die Lage der Grenze zu der der genannten Linie schließen.

Das Verfahren wird ferner zur Bestimmung der bisher nur sehr unsicher bekannten K-Absorptionsgrenzen des Nickels und des Zinks benutzt, deren Wellenlängen danach zu bzw. 1484,5 und $1280 \cdot 10^{-11}$ cm gefunden werden.

Hamburg, Physikalisches Institut der Universität, im November 1924.

Über die Niveauwerte der Röntgenspektren der chemischen Elemente.

Von **B. Walter** in Hamburg.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1924.)

§ 1. Einleitung. In ihrer Abhandlung über „Röntgenspektren und periodisches System der Elemente“ haben Bohr und Coster[1]) zunächst die ν/R-Werte der verschiedenen Niveaus jener Spektren für eine möglichst große Zahl von Elementen ermittelt, dann die Quadratwurzeln aus den von ihnen erhaltenen Zahlen in Abhängigkeit von der Atomnummer in Kurvenform dargestellt und dabei die wichtige Tatsache gefunden, daß diese Kurven überall dort einen Knick aufzuweisen scheinen, wo bei der von Bohr angenommenen, mit zunehmender Atomnummer stattfindenden allmählichen Ausbildung der äußeren Elektronenschalen des Atoms statt der sonst üblichen Entwicklung der äußersten Schale plötzlich die einer inneren beginnt oder aufhört.

Dabei stützen sich die Ausführungen der genannten Verfasser in der Hauptsache auf die Verhältnisse bei den Elementen mit einer Atomnummer über 50, während diejenigen mit kleinerer Nummer „wegen der relativ großen Unsicherheit des bezüglichen experimentellen Materials“ nur oberflächlich behandelt werden. Im folgenden glaube ich jedoch zeigen zu können, daß sich die fraglichen Niveauwerte auch für die Elemente mit einer Atomnummer zwischen 20 und 50 mit einer erheblich größeren Genauigkeit ermitteln lassen, als dies von Bohr und Coster geschehen ist. Diese Ermittelung geschah nämlich fast ohne Ausnahme in der Weise, daß man von dem beobachteten Wert der Grenzwellenlänge der K-Reihe des betreffenden Elementes ausging, aus dem dann die Werte für die übrigen Niveaus in bekannter Weise durch Subtraktion bzw. Addition der Energiewerte der zugehörigen Emissionslinien abgeleitet wurden.

Nun läßt sich aber bekanntlich die Wellenlänge einer Absorptionsgrenze bei weitem nicht mit der Genauigkeit messen wie diejenige einer Emissionslinie; und es müssen ferner auch infolge der genannten Berechnungsweise die bei der Messung der Wellenlänge der K-Grenze begangenen Fehler trotz der viel größeren Genauigkeit der subtrahierten Linienwerte doch mit ihrer vollen Größe in die sämtlichen übrigen Niveauwerte eingehen, wo sie sich dann natürlich um so störender bemerkbar

[1]) ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923.

machen, je kleiner die absolute Größe dieser letzteren Werte wird. Hieraus ist es auch wohl zu erklären, daß in den Tabellen der genannten Verfasser in dem erwähnten Bereich über die Hälfte der betreffenden Elemente fehlt, trotzdem die K-Absorptionsgrenzen hier bis auf Krypton (36) und das unbekannte Element 43 lückenlos und auch anscheinend mit sehr großer Genauigkeit bestimmt sind (siehe z. B. die Tabelle 25 auf S. 295 der vierten Auflage von Sommerfelds Atombau, 1924).

Unter diesen Umständen schien es angebracht, bei diesen Berechnungen von vornherein nicht von dem unsicheren Wellenlängenwert der K-Grenze, sondern von dem viel besser bekannten einer möglichst benachbarten Emissionslinie auszugehen; und dies ließ sich nun hier tatsächlich durchführen, weil nämlich einerseits in unmittelbarer Nähe der fraglichen Grenze die γ-Linie der zugehörigen Emissionslinienreihe liegt, und weil andererseits, wie ich im nächsten Paragraphen zeigen zu können glaube, für den Unterschied der genannten beiden Wellenlängen eine gesetzmäßige Beziehung zur Atomnummer besteht, vermittelst derer sich die Wellenlänge der Grenze aus derjenigen der Linie mit fast derselben Genauigkeit berechnen läßt, mit der diese bestimmt wurde.

§ 2. Über den Wellenlängenunterschied zwischen der $K\gamma$-Linie und der K-Absorptionsgrenze und seine Beziehung zur Atomnummer. Die γ-Linie der K-Reihe liegt so dicht bei der Absorptionsgrenze dieser Reihe, daß sich der Unterschied der Wellenlängen beider nur durch eine eigens zu diesem Zweck unternommene Untersuchung bestimmen läßt. Tatsächlich ist auch die Ermittlung dieses Unterschiedes bereits für zwei verschiedene Elemente Gegenstand einer besonderen Untersuchung gewesen, einmal für das Rh von Duane und Hu[1]) und das zweite Mal für das W von Duane und Stenström[2]), und zwar hauptsächlich zu dem Zweck, um festzustellen, ob die Wellenlänge der Grenze kleiner ist als die der Linie, d. h. ob hier die bekannte Kosselsche Theorie der Entstehung der Linienspektren der Röntgenstrahlen bestätigt wird oder nicht.

Die Versuche entschieden in bejahendem Sinne; und zwar ist des Näheren nach Duane und Hu die Wellenlänge der K-Grenze des Rh gleich 533,0 und die der $K\gamma$-Linie dieses Metalls gleich $534{,}23 \cdot 10^{-11}$ cm, so daß also diese letztere Wellenlänge hier um 0,23 Proz. ihres absoluten Wertes größer ist als die erstere. Für das W sind die betreffenden Zahlen in derselben Einheit (10^{-11} cm) nach Duane und Stenström bzw. 178,06

[1]) Phys. Rev. **14**, 369, 1919.
[2]) Proc. Nat. Acad. **6**, 477, 1920.

und 179,01, so daß der fragliche Unterschied in diesem Falle 0,53 Proz. der Werte selbst beträgt.

Diese beiden so ermittelten Unterschiede erscheinen nun so klein, daß man dem Unterschied dieser Unterschiede keine Bedeutung mehr beigelegt zu haben scheint. Die Sache rückt aber in ein anderes Licht, wenn man hier als drittes Element noch das Ni hinzunimmt, dessen K-Absorptionsgrenze nämlich, wie ich in der vorstehenden Abhandlung nachgewiesen habe, bei 1484,5 liegt, während die Wellenlänge der $K\gamma$-Linie dieses Elementes nach Siegbahn und Dolejsek[1]) gleich 1485,4 ist. Der fragliche Unterschied beträgt also hier nur 0,06 Proz. der Wellenlängenwerte selbst.

Ordnet man nun die genannten drei Elemente nach der Größe ihrer Atomnummer, so erhält man folgende kleine Tabelle 1.

Tabelle 1. Prozentuelle Unterschiede p der Wellenlängen der $K\gamma$-Linie und der K-Absorptionsgrenze für die drei Elemente Ni, Rh und W (Atomnummer N).

Element	N	p
Ni	28	0,06
Rh	45	0,23
W	74	0,53

Berücksichtigt man ferner, daß es sich hier in allen drei Fällen um Spezialuntersuchungen handelt, denen also eine besonders große Genauigkeit zuzuschreiben ist, so dürfte es trotz der geringen Zahl der hier in Betracht kommenden Elemente doch nicht unberechtigt sein, aus der Tabelle 1 den Schluß zu ziehen, daß der fragliche Unterschied p mit abnehmender Atomnummer gleichfalls abnimmt, und daß er beim Ni schon ganz außerordentlich klein wird. Dieser Schluß befindet sich übrigens nicht bloß mit den näheren Folgerungen der Kosselschen Theorie, sondern auch mit dem Bohrschen Schema des Aufbaus der Elektronenschalen der Atome im periodischen System der Elemente in vollkommener Übereinstimmung. Nach jener Theorie entspricht nämlich die Absorptionsgrenze der K-Reihe dem Unterschied der Energien zwischen der K-Schale und der Grenze des Atoms, die γ-Linie ferner dem zwischen der K-Schale und der N-Schale, die Differenz beider also dem Energieunterschied zwischen der N-Schale und der Grenze des Atoms. Nach dem Bohrschen Schema[2]) stellt nun aber beim Ni die N-Schale die äußerste Schale des

[1]) ZS. f. Phys. **10**, 159, 1922.

[2]) Siehe z. B. Bohr und Coster, a. a. O., S. 344.

Atoms dar, während beim Rh von dieser Schale aus nach außen hin noch die O-Schale und beim W außerdem noch die P-Schale folgt, so daß es danach verständlich ist, daß unser Unterschied p beim Ni sehr klein, etwas größer beim Rh und noch größer beim W sein muß[1]).

Diese Betrachtungen bilden nun allerdings zunächst nur eine qualitative Bestätigung für die p-Werte der Tabelle 1; daß diese jedoch auch quantitativ angenähert die richtigen Werte darstellen dürften, ergibt sich ferner, wenn man diese Werte, wie dies in der Fig. 1, (Kurve I) geschehen ist, in Kurvenform in Abhängigkeit von der Atomnummer N darstellt. Man sieht dann, daß die drei Werte fast genau auf einer Geraden liegen, so daß sie sich also gegenseitig in sehr guter Weise zu stützen scheinen. Eine gewisse Bestätigung erhält ferner diese Gerade auch noch dadurch, daß die Größe p für das Zn ($N = 30$) nach den in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Versuchen kleiner als 0,15 ist; und endlich läßt sich in dieser Beziehung auch noch anführen, daß der Schnittpunkt der Geraden der Fig. 1 mit der Abszissenachse ungefähr bei $N = 22$ liegt, so daß also danach von diesem Element ab die γ-Linie mit der Grenze zusammenfallen müßte. Nach dem Bohrschen Schema sollte man allerdings erwarten, daß dies erst bei $N = 18$ eintritt, da danach die Elektronen in der N-Schale schon mit $N = 19$ beginnen.

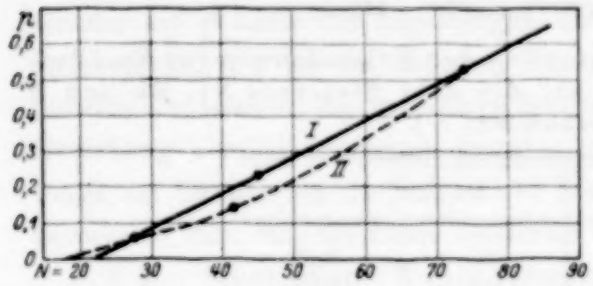


Fig. 1.

Es ist also nicht unmöglich, daß die Gerade der Fig. 1 sich bei genaueren Versuchen doch ein wenig verschiebt oder auch vielleicht in eine etwas gekrümmte Kurve übergeht; für die Veränderlichkeit der so beberechneten ν/R-Werte der Absorptionsgrenzen mit der Atomnummer, worauf es hier nur ankommt, kann dies jedoch kaum etwas ausmachen, da es sich hierbei nur um die Unterschiede von sowieso schon sehr kleinen Differenzen handelt. Wir halten daher für unsere Berechnungen im allgemeinen an der Geraden der Fig. 1 fest, deren Gleichung übrigens

$$p = (N - 22) \cdot 0{,}010 \qquad (1)$$

[1]) Aus ähnlichen Gründen hat E. Wagner schon 1916 ein Ansteigen des Wellenlängenunterschiedes zwischen der $K\gamma$-Linie und der K-Absorptionsgrenze mit wachsender Atomnummer vermutet (siehe Münchener Ber. 1916, S. 35).

lautet; und nur für das letzte Ende derselben — von $N = 28$ an bis zur Nullinie hin — benutzen wir eine schwach gekrümmte Kurve, die sich bei $N = 28$ an die genannte Gerade anschließt und die den Nullwert von p bei $N = 18$ erreicht.

Es sei jedoch noch erwähnt, daß ich statt der soeben beschriebenen Berechnungsweise der ν/R-Werte auch noch eine andere durchgeführt habe, bei der die p-Werte nicht aus der ausgezogenen Geraden I, sondern aus der gestrichelten, gekrümmten Kurve II der Fig. 1 entnommen wurden. Diese Kurve wurde so erhalten, daß — unter Beibehaltung der p-Werte für Ni und W — statt desjenigen für Rh der für Mo genommen wurde, der sich aus dem von Siegbahn für dieses Element angegebenen Wellenlängenwerte von $K\gamma$ (619,27) und dem neuerdings von Duane für die K-Grenze desselben bestimmten λ-Wert 618,42 (Näheres siehe S. 362, Anmerkung 4) ergibt, und der nur 0,137 beträgt. Die Kurve II weicht, wie man sieht, nicht unbeträchtlich von der Geraden I ab, sie scheint sich aber besonders deswegen zu empfehlen, weil sie ziemlich genau auf die wahrscheinliche Nullstelle von p hinzielt. Die damit erhaltenen λ- und ν/R-Werte der K-Grenze der übrigen Elemente unterscheiden sich natürlich zumal für diejenigen zwischen $N = 35$ und $N = 52$ nicht unerheblich von den weiter unten angegebenen diesbezüglichen Werten; in bezug auf den eigentlichen Zweck dieser Berechnungen: die Feststellung eventueller Knicke in den Kurven der damit berechneten Niveauwerte, ergeben sich jedoch dabei, wie weiter unten gezeigt werden wird, keine wesentlichen Unterschiede.

In bezug auf die Berechnung der ν/R-Werte ist schließlich noch zu erwähnen, daß es dabei nicht nötig ist, jedesmal erst auf den betreffenden Wellenlängenwert selbst zurückzugehen; denn da nach unserer Definition $p = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ ist, und da ferner $\nu = \frac{1}{\lambda}$, so wird bei der Kleinheit der Δ-Werte $\frac{\Delta\nu}{\nu} = -p$, d. h. die oben abgeleitete Beziehung gilt auch für den Unterschied der ν- und mithin auch für den der ν/R-Werte.

§ 3. Die Niveauwerte (ν/R) der Elemente 22 bis 52. Nach der in § 2 beschriebenen Methode lassen sich die Niveauwerte natürlich nur für solche Elemente berechnen, für welche die Wellenlängenwerte der γ-Linie der K-Reihe gemessen sind. Nach Siegbahns „Spektroskopie der Röntgenstrahlen“ (Berlin 1924) ist dies nun aber nur für die Elemente 22 bis 52 sowie für W (74) und Pt (78) der Fall. Für die Elemente mit kleinerer Atomnummer als 22 wird nämlich diese Linie ganz außer-

ordentlich schwach, während andererseits bei den Elementen mit hoher Atomnummer die Messungen wieder aus anderen Gründen sehr unsicher werden. In der Tabelle 3 sind deshalb die Niveauwerte nur für die Elemente zwischen 22 und 52 berechnet, zuvor aber in Tabelle 2 auch die nach derselben Methode berechneten Wellenlängenwerte der K-Grenze aufgeführt und dabei zugleich — ebenfalls nach Siegbahns Buch — einerseits die λ-Werte der $K\gamma$-Linie, die ja bei diesen Berechnungen die Ausgangswerte darstellen, und andererseits auch die hauptsächlichsten für jene Grenze beobachteten λ-Werte angegeben. Dabei sind allerdings in der Spalte Blake, Duane, Hu, Fricke für Mo, Fe und Cr nicht die von Siegbahn angeführten Werte (bzw. 618,42, 1737,7 und 2062,3), sondern die ursprünglich bzw. von Blake und Duane[1]), von Duane und Hu[2]) und von Fricke[3]) beobachteten eingesetzt, da diese mit den von mir berechneten Werten erheblich besser übereinstimmen als jene[4]).

Auch die beiden in der vorstehenden Abhandlung von mir für Zn und Ni beobachteten Werte von λ_A sind in die Tahelle aufgenommen, von diesen Werten aber derjenige für Ni eingeklammert, weil er ja für die von mir berechneten λ_A-Werte einen der Ausgangswerte darstellt.

Berücksichtigt man nun, daß die Werte von $\lambda\gamma$ von Siegbahn mit 1 bis 2 Stellen mehr angegeben werden als diejenigen der meisten in dieser Tabelle als beobachtet angeführten Werte von λ_A, sowie daß nach den Darlegungen von § 2 die Genauigkeit unserer aus $\lambda\gamma$ berechneten Werte von λ_A annähernd dieselbe sein muß wie die der $\lambda\gamma$-Werte selbst, so scheint die Erwartung wohl nicht unberechtigt, daß die Genauigkeit der hier berechneten Werte von λ_A eine erheblich größere sein wird als die der beobachteten. Tatsächlich liegen auch dort, wo mehrere beobachtete Werte von λ_A vorliegen, diese Werte in den meisten Fällen zu

---

[1]) Phys. Rev. **10**, 697, 1917.

[2]) Ebenda **14**, 516, 1919.

[3]) Ebenda **16**, 202, 1920.

[4]) Der Wert 618,42 für Mo rührt nach Herrn Siegbahns freundlicher brieflicher Mitteilung ebenfalls von W. Duane her und findet sich im Bulletin of the National Research Council, Vol. 1, part 6, Nov. 1920, Number 6, S. 393. Die betreffende Abhandlung war mir leider nicht zugänglich. — Die Werte 1737,7 und 2062,3 für Fe und Cr stammen aus einer gemeinschaftlichen Untersuchung von Duane und Fricke (Phys. Rev. **17**, 529, 1921), die zu dem Zweck unternommen war, eine eventuelle Struktur der fraglichen Grenzen festzustellen. Es wurde hier jedoch keine solche gefunden. Die großen Unterschiede der bei demselben Element für λ_A gemessenen Werte kennzeichnen wohl am besten die großen Schwierigkeiten, welche einer genauen Bestimmung dieser Größe im Wege stehen.

Tabelle 2. λ-Werte der K_γ-Linie und der K-Absorptionsgrenze (λ_A).

Element	λ_γ (Siegbahn)	λ_A berechnet (W)	λ_A beobachtet von			
			Blake, Duane, Hu, Fricke	Siegbahn und Jönsson	de Broglie	Wagner
52 Te . . .	389,88	388,71	389,6	387,7	385	383
51 Sb . . .	406,81	405,63	406,5	—	401	405
50 Sn . . .	424,72	423,53	424,2	423,1	421	422
49 In . . .	443,98	442,78	443,4	—	—	—
48 Cd . . .	463,96	462,75	463,2	462,9	460	462
47 Ag . . .	485,42	484,21	485,0	—	482	484
46 Pd . . .	508,94	507,72	507,5	—	505	513
45 Rh . . .	534,37	533,14	532,4	—	—	—
42 Mo . . .	619,27	618,03	618,0	—	614	—
41 Nb . . .	652,37	651,13	650,3	—	648	—
40 Zr . . .	688,08	686,84	687,2	—	684	—
39 Y . . .	726,77	725,53	725,5	—	—	—
38 Sr . . .	768,74	767,51	769,6	—	767	—
37 Rb . . .	814,62	813,40	814,3	—	812	—
35 Br . . .	918,22	917,03	917,9	—	916	917
34 Se . . .	977,44	976,27	979,0	—	1003	—
32 Ge . . .	1114,41	1113,30	1114,6	Walter	—	—
30 Zn . . .	1281,11	1280,08	1296,3	1280	—	—
29 Cu . . .	1378,0	1377,0	1378,5	—	1388	1375
28 Ni . . .	1485,4	1484,5	1489,0	(1484,5)	—	1485
27 Co . . .	1605,4	1604,5	1601,8	—	—	—
26 Fe . . .	1740,6	1739,8	1739,6	—	—	1740
25 Mn . . .	1893,2	1892,4	1889,2	—	—	—
24 Cr . . .	2067,0	2066,3	2067,5	—	—	—
23 Va . . .	2264,6	2263,9	2265,3	—	—	—
22 Ti . . .	2493,7	2493,1	2493,7	—	—	—

beiden Seiten des berechneten Wertes, was ja ebenfalls für die Richtigkeit des letzteren spricht.

Dieselbe Genauigkeit kommt aber dann auch den auf diese Weise berechneten ν/R-Werten der K-Niveaus der genannten Elemente zu, die nun in der Tabelle 3 zugleich mit den daraus durch einfache Subtraktion der ν/R-Werte der entsprechenden Emissionslinien berechneten Werten der übrigen Niveaus aufgeführt sind. Bei diesen letzteren Berechnungen diente als Leitstern das bekannte Niveauschema dieser Linien (siehe z. B. Fig. 2 der angeführten Abhandlung von Bohr und Coster), während die ν/R-Werte der Linien wieder sämtlich aus Siegbahns „Spektroskopie der Röntgenstrahlen" entnommen wurden. Die Reihenfolge der Berechnungen dabei war die folgende: 1. $L_{II} = K - K\alpha_2$, 2. $L_{III} = K - K\alpha_1$, 3. $M_{III} = K - K\beta_1$, 4. $N_{III} = K - K\beta_2$, 5. $L_I = M_{III} + L\beta_3$,

Tabelle 3. ν/R-Werte.

	K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	M_{I}	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_{V}	N_{I}	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_{V}	N_{VI}	N_{VII}	O_{I}	$O_{\mathrm{II,III}}$	$O_{\mathrm{IV,V}}$	
52 Te	2344,2	362,9	341,1	320,9	75,3	63,1	59,9	44,2	43,2	13,6	7,6	7,01	4,4	4,1	—	—	—	−0,8	—	52 Te
51 Sb	2246,5	346,0	322,8	304,8	69,8	59,8	56,8	40,3	39,3	11,5	7,1	6,50	2,5	2,7	—	—	—	0,0	—	51 Sb
50 Sn	2151,5	328,8	306,5	289,6	65,4	55,7	53,0	36,6	35,9	10,4	7,5	6,01	2,2	1,9	—	—	0,3	0,0	—	50 Sn
49 In	2057,9	312,2	290,1	274,8	60,9	51,8	49,1	33,2	32,7	9,0	5,7	5,54	1,3	1,2	—	—	0,1	0,0	—	49 In
48 Cd	1969,2	296,9	276,5	262,4	58,8	48,9	47,1	32,2	31,6	9,8	5,9	5,11	2,7	2,5	—	—	—	—	—	48 Cd
47 Ag	1881,9	281,7	262,2	249,3	55,5	45,7	44,2	30,0	29,5	9,5	5,5	4,69	2,9	2,6	—	—	—	—	—	47 Ag
46 Pd	1794,6	266,5	246,4	234,8	50,4	42,2	40,4	26,1	25,7	7,4	4,7	4,30	1,2	1,2	—	—	—	—	—	46 Pd
45 Rh	1709,2	251,4	230,8	220,2	45,3	38,4	36,2	22,0	21,7	4,9	3,6	3,92	−0,7	−0,9	—	—	—	—	—	45 Rh
42 Mo	1474,4	212,0	194,3	186,6	38,2	31,0	29,7	17,9	17,7	5,2	3,1	2,94	0,9	1,0	—	—	—	—	—	42 Mo
41 Nb	1399,5	199,2	182,6	175,6	35,6	28,3	27,1	16,3	16,0	5,1	2,8	2,66	1,2	1,2	—	—	—	—	—	41 Nb
40 Zr	1326,8	187,1	170,8	164,6	32,6	25,9	25,1	14,3	14,1	4,5	2,7	2,38	1,2	1,1	—	—	—	—	—	40 Zr
39 Y	1255,9	175,5	159,6	154,1	—	23,7	22,8	—	12,5	—	—	2,13	—	—	—	—	—	—	—	39 Y
38 Sr	1187,3	164,0	148,8	143,8	27,4	21,4	20,6	10,9	10,7	3,7	2,1	1,90	—	—	—	—	—	—	—	38 Sr
37 Rb	1120,3	152,8	138,1	133,7	24,6	18,8	18,1	9,0	8,9	2,9	1,6	1,68	—	—	—	—	—	—	—	37 Rb
35 Br	993,69	—	118,94	115,54	—	—	14,62	6,54	—	—	—	1,29	—	—	—	—	—	—	—	35 Br
34 Se	933,40	—	109,80	106,81	—	—	12,95	5,26	—	—	—	1,12	—	—	—	—	—	—	—	34 Se
32 Ge	818,53[1]	—	91,98	90,31	—	—	9,56	—	—	—	—	0,82	—	—	—	—	—	—	—	32 Ge
30 Zn	711,38	—	77,25	75,54	—	—	6,95	1,09	—	—	—	0,57	—	—	—	—	—	—	—	30 Zn
29 Cu	661,76	—	70,49	69,01	—	—	5,85	—	—	—	—	0,46	—	—	—	—	—	—	—	29 Cu
28 Ni	613,85	—	64,43	63,10	—	—	5,13	—	—	—	—	0,37	—	—	—	—	—	—	—	28 Ni
27 Co	567,94	—	58,75	57,50	—	—	4,43	—	—	—	—	0,31	—	—	—	—	—	—	—	27 Co
26 Fe	523,79	—	53,23	52,19	—	—	3,89	—	—	—	—	0,25	—	—	—	—	—	—	—	26 Fe
25 Mn	481,54	—	—	47,05	—	—	3,41	—	—	—	—	0,20	—	—	—	—	—	—	—	25 Mn
24 Cr	441,02	—	42,91	42,19	—	—	3,02	—	—	—	—	0,16	—	—	—	—	—	—	—	24 Cr
23 Va	402,52	—	38,33	37,77	—	—	2,79	—	—	—	—	0,12	—	—	—	—	—	—	—	23 Va
22 Ti	365,51	—	33,76	33,31	—	—	2,31	—	—	—	—	0,09	—	—	—	—	—	—	—	22 Ti

[1]) Der ν/R-Wert der $K\gamma$-Linie des Ge ist in Siegbahns Tabellen irrtümlicherweise mit 819,58 angegeben. Der richtige Wert ist 817,71.

Tabelle 4. $\sqrt{\nu/R}$-Werte.

	K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	M_{I}	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_{V}	N_{I}	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_{V}	N_{VI}	N_{VII}	O_{I}	$O_{\mathrm{II,III}}$	$O_{\mathrm{IV,V}}$	
52 Te	48,417	19,05	18,47	17,91	8,69	7,95	7,74	6,65	6,57	3,68	2,76	2,65	2,1	2,0	—	—	—	—	—	52 Te
51 Sb	47,397	18,60	17,97	17,46	8,35	7,74	7,54	6,35	6,27	3,39	2,66	2,55	1,6	1,6	—	—	—	0,0	—	51 Sb
50 Sn	46,384	18,13	17,51	17,02	8,09	7,46	7,28	6,05	5,99	3,23	2,74	2,45	1,5	1,4	—	—	0,5	0,0	—	50 Sn
49 In	45,364	17,67	17,03	16,58	7,80	7,20	7,01	5,76	5,72	3,00	2,39	2,36	1,1	1,1	—	—	0,3	0,0	—	49 In
48 Cd	44,376	17,23	16,63	16,20	7,66	6,99	6,86	5,68	5,62	3,13	2,43	2,26	1,6	1,6	—	—	—	—	—	48 Cd
47 Ag	43,381	16,78	16,19	15,79	7,45	6,76	6,65	5,48	5,43	3,08	2,34	2,16	1,7	1,6	—	—	—	—	—	47 Ag
46 Pd	42,363	16,32	15,70	15,32	7,10	6,50	6,36	5,11	5,07	2,72	2,17	2,07	1,1	1,1	—	—	—	—	—	46 Pd
45 Rh	41,343	15,86	15,19	14,84	6,73	6,20	6,02	4,69	4,66	2,24	1,90	1,98	—	—	—	—	—	—	—	45 Rh
42 Mo	38,398	14,56	13,94	13,66	6,18	5,57	5,45	4,23	4,21	2,28	1,76	1,71	0,9	1,0	—	—	—	—	—	42 Mo
41 Nb	37,410	14,11	13,51	13,25	5,97	5,32	5,21	4,04	4,00	2,26	1,67	1,63	1,1	1,1	—	—	—	—	—	41 Nb
40 Zr	36,425	13,68	13,07	12,83	5,71	5,09	5,01	3,78	3,76	2,12	1,64	1,54	1,1	1 1	—	—	—	—	—	40 Zr
39 Y	35,439	13,25	12,63	12,41	—	4,87	4,78	—	3,54	—	—	1,46	—	—	—	—	—	—	—	39 Y
38 Sr	34,457	12,81	12,20	11,99	5,24	4,63	4,54	3,30	3,27	1,92	1,45	1,38	—	—	—	—	—	—	—	38 Sr
37 Rb	33,471	12,36	11,75	11,56	4,96	4,33	4,26	3,00	2,98	1,70	1,27	1,30	—	—	—	—	—	—	—	37 Rb
35 Br	31,523	—	10,905	10,75	—	—	3,82	2,56	—	—	—	1,14	—	—	—	—	—	—	—	35 Br
34 Se	30,552	—	10,48	10,335	—	—	3,60	2,29	—	—	—	1,06	—	—	—	—	—	—	—	34 Se
32 Ge	28,610	—	9,59	9,50	—	—	3,09	—	—	—	—	0,91	—	—	—	—	—	—	—	32 Ge
30 Zn	26,736	—	8,79	8,69	—	—	2,64	1,00	—	—	—	0,76	—	—	—	—	—	—	—	30 Zn
29 Cu	25,725	—	8,40	8,31	—	—	2,42	—	—	—	—	0,68	—	—	—	—	—	—	—	29 Cu
28 Ni	24,776	—	8,03	7,94	—	—	2,27	—	—	—	—	0,61	—	—	—	—	—	—	—	28 Ni
27 Co	23,832	—	7,67	7,58	—	—	2,10	—	—	—	—	0,56	—	—	—	—	—	—	—	27 Co
26 Fe	22,886	—	7,30	7,22	—	—	1,97	—	—	—	—	0,50	—	—	—	—	—	—	—	26 Fe
25 Mn	21,944	—	—	6,86	—	—	1,85	—	—	—	—	0,45	—	—	—	—	—	—	—	25 Mn
24 Cr	21,000	—	6,55	6,50	—	—	1,74	—	—	—	—	0,40	—	—	—	—	—	—	—	24 Cr
23 Va	20,063	—	6,19	6,15	—	—	1,67	—	—	—	—	0,35	—	—	—	—	—	—	—	23 Va
22 Ti	19,118	—	5,81	5,77	—	—	1,52	—	—	—	—	0,30	—	—	—	—	—	—	—	22 Ti

6. $M_{\mathrm{I}} = L_{\mathrm{II}} - L\eta$, 7. $M_{\mathrm{II}} = L_{\mathrm{I}} - L\beta_4$, 8. $M_{\mathrm{IV}} = L_{\mathrm{II}} - L\beta_1$, 9. $M_{\mathrm{V}} = L_{\mathrm{III}} - L\alpha_1$, 10. $N_{\mathrm{I}} = L_{\mathrm{III}} - L\beta_6$, 11) $N_{\mathrm{II}} = L_{\mathrm{I}} - L\gamma_2$, 12. $N_{\mathrm{IV}} = L_{\mathrm{II}} - L\gamma_1$, 13. $N_{\mathrm{V}} = L_{\mathrm{III}} - L\beta_2$, 14. $O_{\mathrm{I}} = L_{\mathrm{III}} - L\beta_7$, 15. $O_{\mathrm{II,III}} = L_{\mathrm{I}} - L\gamma_4$, wobei jetzt für die Linien wie in jener Figur die Siegbahnschen Bezeichnungen benutzt wurden. Außer den obigen 15 Gleichungen wurden ferner noch folgende Beziehungen benutzt: 5a. $L_{\mathrm{I}} = N_{\mathrm{III}} + L\gamma_3$, 6a. $M_{\mathrm{I}} = L_{\mathrm{III}} - Ll$, 8a. $M_{\mathrm{IV}} = L_{\mathrm{III}} - L\alpha_2$, 10a. $N_{\mathrm{I}} = L_{\mathrm{II}} - L\gamma_5$ und 14a. $O_{\mathrm{I}} = L_{\mathrm{II}} - L\gamma_8$, die zum Teil etwas verschiedene Werte ergaben, in welchem Falle dann das Mittel genommen wurde.

In Tabelle 4 sind ferner die Wurzelwerte der Zahlen der Tabelle 3 angegeben.

Diese Tabellen enthalten die sämtlichen in das Bereich $N = 22$ bis $N = 52$ fallenden Elemente mit Ausnahme von Ga (31), As (33), Kr (36), Ru (44) und dem unbekannten Element 43, für welche eben nach der Siegbahnschen Zusammenstellung die $K\gamma$-Linie bisher nicht gemessen wurde. Die betreffenden Lücken sind in den Tabellen durch je einen wagerechten Strich angedeutet. Immerhin sind die Tabellen in dem fraglichen Bereich aber erheblich vollständiger als diejenigen von Bohr und Coster, in denen nämlich hier außer den genannten fünf Elementen noch weitere elf fehlen. Daß ferner auch die Genauigkeit der von mir für die Niveauwerte berechneten Ziffern im allgemeinen eine größere ist als die der entsprechenden der genannten Verfasser, sieht man z. B. aus dem Vergleich der für das Niveau M_{III} für die Elemente 22 bis 30 angegebenen beiderseitigen Werte, die ich zu diesem Zweck in der Tabelle 5 nebeneinander gestellt habe.

Tabelle 5. ν/R-Werte für das Niveau M_{III} nach Bohr und Coster einerseits und Walter andererseits.

	Bohr u. Coster	Walter	Δ_W
30 Zn . . .	—	6,95	1,10
29 Cu . . .	5,2	5,85	0,72
28 Ni . . .	3,3	5,13	0,70
27 Co . . .	5,3	4,43	0,54
26 Fe . . .	4,0	3,89	0,48
25 Mn . .	4,2	3,41	0,39
24 Cr . . .	3,5	3,02	0,23
23 Va . .	2,6	2,79	0,48
22 Ti . . .	2,2	2,31	

Während nämlich hiernach der Bohr- und Costersche M_{III}-Wert für die Elemente 24 bis 29 ganz unregelmäßig hin- und herschwankt

und der für Zn (30) sogar ganz fehlt — der einzige, bis dahin für dieses Element beobachtete Wert von λ_A war eben, wie ich in der vorstehenden Abhandlung gezeigt habe, vollkommen abwegig —, zeigen die von mir berechneten Zahlen von oben bis unten hin einen ziemlich regelmäßigen Gang. Immerhin treten hier auch bei meinen Zahlen schon kleine Unregelmäßigkeiten auf, die in der Hauptsache jedenfalls auf die auch bei der Messung der Wellenlängen der Emissionslinien unvermeidlichen Beobachtungsfehler zurückzuführen sind, und über deren Größe man am besten Auskunft erhält, wenn man sich, wie es in der letzten Spalte der Tabelle (unter Δ_W) geschehen ist, die Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Werte bildet. Diese Differenzen zeigen nämlich hier keinen

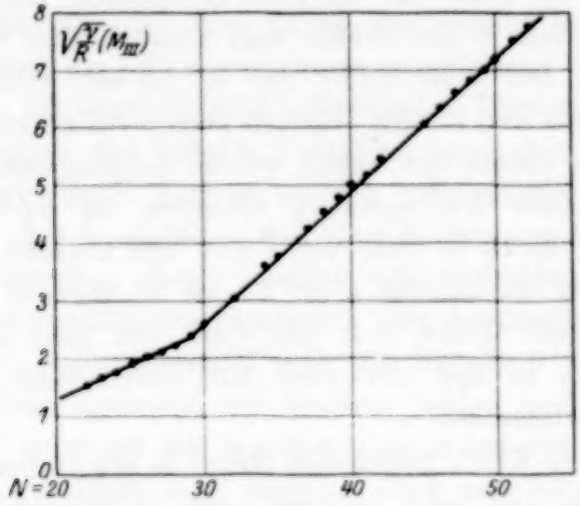


Fig. 2.

vollkommen regelmäßigen Gang mehr; im großen und ganzen nimmt aber Δ_W mit abnehmender Atomnummer gleichfalls ab, d. h. die Kurve, welche diese ν/R-Werte als Funktion der Atomnummer darstellt, ist keine gerade, sondern eine gekrümmte Linie, die der Abszissenachse ihre konvexe Seite zukehrt. Stellt man sich dagegen, wie dies seit Moseley üblich ist und wie es auch Bohr und Coster a. a. O. getan haben, die $\sqrt{\nu/R}$-Werte als Funktion von N dar, so erhält man hier, wie nun die Fig. 2 zeigt, die meine sämtlichen diesbezüglichen Werte für das Niveau M_{III} enthält, von $N = 22$ bis $N = 52$ hin nicht eine, sondern zwei Geraden mit deutlich verschiedener Neigung gegen die Abszissenachse, die sich etwa bei $N = 29$ schneiden, so daß also in dieser Gegend tatsächlich, wie schon Bohr und Coster festgestellt haben, ein Knick in dieser Niveaulinie auftritt.

Derselbe rührt nach ihren Ausführungen daher, daß bei der mit zunehmender Atomnummer nach Bohr stattfindenden allmählichen Ausbildung der äußeren Elektronenschalen des Atoms hier beim Cu die Ausbildung einer inneren Schale, der M-Schale nämlich, beendet ist.

Von weiteren Knicken jedoch, die man nach den Ausführungen der genannten Verfasser an diesem Teile dieser Niveaulinie — wenn auch in schwächerem Grade — in dem Gebiete der Palladiumfamilie, d. h. also bei Y (39) einerseits und Pd (46) andererseits, erwarten sollte, lassen meine Zahlen keine Andeutung erkennen, wie nicht bloß die Fig. 2 zeigt, sondern wie man z. B. auch in der Weise feststellen kann, daß man sich für die beiden äußersten Glieder des in Frage kommenden Teiles dieser Niveaulinie die Differenz ihrer $\sqrt{\nu/R}$-Werte bildet und dann diese Differenz durch die Zahl der dazwischenliegenden Elementenintervalle dividiert. Auf diese Weise erhält man nämlich hier für die Strecke $N = 29$ bis 38 den Wert 0,236, für 39 bis 46: 0,226 und für 47 bis 52: 0,218, also drei Zahlen, die sich doch wohl zu wenig voneinander unterscheiden, um daraus auf irgend welche Neigungsunterschiede der in Betracht kommenden Kurvenstücke schließen zu dürfen. Jedenfalls würden dieselben nicht in dem von Bohr und Coster angenommenen Sinne liegen. Für die Strecke $N = 22$ bis 28 dagegen ergibt sich auf diese Weise die Zahl 0,125, d. h. ein Wert von ganz anderer Größenordnung als oben, so daß also auch auf diesem Wege der Knick bei $N = 29$ nachgewiesen ist.

Dieser letztere Knick macht sich ferner in schwächerem Grade auch an den L-Kurven und ganz schwach auch anscheinend sogar an der K-Kurve bemerkbar, wie übrigens auch bereits von Bohr und Coster vermutet wurde. Um dies hier noch etwas näher zu begründen, sind in der Tabelle 6 die in der soeben angegebenen Weise berechneten Werte von $\Delta\sqrt{\nu/R} : \Delta N$ für die unter ΔN angegebenen Bezirke der genannten Niveaukurven aufgeführt und dabei zugleich auch die bereits oben mitgeteilten Zahlen für die M_{III}-Kurve mit aufgenommen.

Tabelle 6. Werte von $\Delta\sqrt{\nu/R} : \Delta N$ für das K-, das L_{III}- und das M_{III}-Niveau. (p-Werte nach Kurve I in Fig. 1.)

Bezirk ΔN	K	L_{III}	M_{III}	ΔK	ΔL_{III}	ΔM_{III}
22—28	0,943	0,362	0,125			
				0,026	0,047	0,111
29—38	0,969	0,409	0,236			
				0,019	0,007	— 0,010
39—46	0,988	0,416	0,226			
				0,018	0,008	— 0,008
47—52	1,006	0,424	0,218			

Die $\Delta\sqrt{\nu/R}:\Delta N$-Werte stehen in dieser Tabelle in der zweiten, dritten und vierten Spalte — von links aus gerechnet. Die drei rechten Spalten der Tabelle ferner enthalten die Unterschiede je zweier übereinanderstehender Zahlen der betreffenden links neben ihnen stehenden Spalte. Betrachten wir nun aber zunächst nur die Zahlen der mittleren Spalten, die ja die Neigung der betreffenden Kurventeile gegen die N-Achse charakterisieren, so sieht man daraus zunächst, daß alle diese drei Kurven für die Strecke $N = 29$ bis 52 zwar ihre Neigung von Strecke zu Strecke ändern, jedoch nicht in dem von Bohr und Coster angenommenen Sinne, wonach die Neigung für das Gebiet der Palladiumfamilie ($N = 39$ bis 46) kleiner sein soll als für die beiden beiderseits benachbarten Gebiete, sondern die Neigung nimmt hier bei der K- und der L_{III}-Kurve von Gebiet zu Gebiet in nicht unbeträchtlichem Grade zu, bei der M_{III}-Kurve dagegen etwas ab, so daß man es hier also in allen drei Fällen anscheinend überhaupt nicht mit Linien zu tun hat, die sich aus einzelnen geradlinigen Stücken zusammensetzen, sondern mit kontinuierlich gekrümmten Kurven. Die Zahlen der letzten drei Spalten der Tabelle 6 stellen dann aber offenbar ein Maß der Krümmung dieser Kurven an den betreffenden Stellen dar; und man sieht nun daraus zunächst, daß diese Krümmung für die den beiden untersten Zahlenreihen dieser Spalten entsprechenden Stellen an jeder der drei Kurven ungefähr die gleiche ist. An der Stelle zwischen $N = 28$ und $N = 29$ dagegen übertrifft nach der Tabelle 6 die Krümmung bei allen drei Kurven diejenige der anderen beiden in Betracht gezogenen Stellen — und zwar bei der M_{III}-Kurve ganz außerordentlich stark, bei der L_{III}-Kurve gleichfalls noch ziemlich stark und bei der K-Kurve allerdings nur schwach aber immerhin deutlich. Man muß nämlich hierbei berücksichtigen, daß die Werte des K-Niveaus relativ sicherer sind als die der beiden anderen, da bei der Berechnung der ersteren nur der jeweilige, beobachtete λ-Wert der γ-Linie, bei der der beiden anderen aber außerdem auch noch derjenige der α- bzw. der β-Linie der K-Reihe eingeht.

Aus ähnlichen Gründen müssen auch die Zahlen der L_{II}- und L_{III}-Niveaus wieder genauer sein als die des L_I-Niveaus und ferner die des M_{III}-Niveaus genauer als die der übrigen M-Niveaus.

Was sodann die Werte der N-Niveaus angeht, so scheint es allerdings zunächst, als ob die Genauigkeit der Zahlen des N_{III}-Niveaus nach der Art ihrer Ableitung ungefähr die gleiche sein sollte wie diejenige der Zahlen des L_{III}- und des M_{III}-Niveaus; indessen muß man hierbei berücksichtigen, daß die absolute Größe der ν/R-Werte im N_{III}-Niveau

nur ungefähr $^1/_{10}$ von derjenigen im M_{III}- und nur rund $^1/_{100}$ von derjenigen im L_{III}-Niveau beträgt, so daß die bei der Messung der in Frage kommenden Wellenlängenwerte gemachten Fehler sich in den Zahlen dieser drei Niveaus prozentual in umgekehrtem Verhältnis bemerkbar machen müssen. Deswegen müssen diejenigen des N_{III}-Niveaus und noch mehr natürlich diejenigen der übrigen N-Niveaus schon wegen ihrer absolut geringen Größe recht unsicher werden. Es kommt noch hinzu, daß bei unserer Berechnung der Werte des N_{III}-Niveaus in dieselben auch die immerhin noch etwas unsichere Größe p der Gleichung (1), S. 360, direkt eingeht, denn nach der Definition dieser Größe ist $K = K_\gamma + \frac{p}{100} K_\gamma$ und ferner $N_{III} = K - K_\gamma$, so daß also $N_{III} = \frac{p}{100} \cdot K_\gamma$ wird.

Für unsere Berechnungen in den höheren Niveaus dagegen macht es wenig aus, ob die Änderungen der Größe p mit der Atomnummer nach der Geraden I oder nach der Kurve II der Fig. 1 verlaufen; denn während wir im ersteren Falle für die Neigungen und die Neigungsunterschiede der in Frage kommenden Kurvenstücke die Zahlen der Tabelle 6 erhalten, bekommen wir im letzteren Falle diejenigen der hier schließlich noch folgenden Tabelle 6 a, Zahlen, die sich, wie man sieht, von denen der ersteren Tabelle so wenig unterscheiden, daß man ohne weiteres zugeben dürfte, daß auch selbst ein noch erheblich stärker veränderter Verlauf der p-Kurve unserer Fig. 1 doch an dem hier in Frage kommenden Verlauf der damit berechneten K-, L- und M-Niveaukurven so gut wie nichts ändern wird.

Tabelle 6 a. Werte von $\Delta\sqrt{\nu/R} : \Delta N$ für das K-, das L_{III}- und das M_{III}-Niveau. (p-Werte nach Kurve II der Fig. 1).

Bezirk ΔN	K	L_{III}	M_{III}	ΔK	ΔL_{III}	ΔM_{III}
22—28	0,943	0,362	0,123	0,027	0,047	0,105
29—38	0,970	0,409	0,228	0,019	0,004	— 0,008
39—46	0,989	0,413	0,220	0,018	0,011	— 0,002
47—52	1,007	0,424	0,218			

Zusammenfassung: Auf Grund der in § 2 der Abhandlung näher begründeten Tatsache, daß die Größe des Unterschiedes zwischen der K-Absorptionsgrenze und der K_γ-Linie eines chemischen Elementes mit der Größe der Atomnummer des letzteren in gesetzmäßigem Zusammenhang steht, werden in § 3 für die Elemente mit einer Atomnummer zwischen

22 und 52 zunächst der ν/R-Wert der K-Grenze aus demjenigen der genauer meßbaren K_γ-Linie und daraus dann mit Hilfe der ν/R-Werte der in Frage kommenden Emissionslinien unter Benutzung der bekannten Additionsbeziehungen auch die ν/R-Werte der übrigen Niveaus berechnet, so daß sich also alle diese Zahlenwerte lediglich auf die Messungen der Wellenlängenwerte von Spektrallinien stützen, die sich eben mit erheblich größerer Genauigkeit ausführen lassen als die der Absorptionsgrenzen selbst.

Die gefundenen Niveauwerte werden ferner dazu benutzt, um einige von Bohr und Coster aus ihren entsprechenden, aber weniger genauen und weniger vollständigen Zahlenreihen gezogene Schlüsse näher zu prüfen. Dabei konnten die von diesen Verfassern an ihren Kurven des M_{III}- sowie des L_{II}- und L_{III}-Niveaus an der Stelle 29 (Cu) gefundenen Knicke bestätigt werden; die von ihnen an den beiden Grenzen der Palladiumfamilie (39 bzw. 46) vermuteten Knicke dieser Kurven wurden jedoch nicht gefunden.

Hamburg, Physikalisches Institut der Universität, im November 1924.

Zum Beweis und zur Begründung des reziproken Theorems.

Von **Witold Jazyna** in Leningrad.

(Eingegangen am 4. Oktober 1924.)

1. In Betracht kommen nur umkehrbare Prozesse und entsprechende Gleichgewichtszustände. Der Umstand, daß die Konturen der in den pv- und ST-Diagrammen betrachteten Flächen Kreisprozesse bilden sollen, ist für die Äquivalenz dieser Flächen eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung. 2. Es ist wahrscheinlich, daß bei $T = 0$ der Körper entweder absolut inkompressibel ist (das sogenannte „quasipermanente" Gleichgewicht im kondensierten Aggregatzustande), oder keinen merklichen Widerstand bei der Volumenänderung leistet (das sogenannte „permanente" Gleichgewicht im Gaszustande), d. h., daß in beiden Fällen der Körper auf der Nullpunktsisotherme keine merkliche äußere Arbeit leisten oder aufnehmen kann. 3. Da nur physikalisch-mögliche Fälle in Betracht kommen, so muß notwendig $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ immer negativ sein. Also, um die a priori physikalisch-unmöglichen Fälle zu beseitigen, muß man in dem allgemeinen Integral $p = T\varphi(v) + \psi(v)$ die Funktion $\psi(v)$ gleich Null setzen. 4. Die endliche Zustandsgleichung, die jede Möglichkeit des Widerspruches mit dem zweiten Hauptsatze ausschließt, bildet einen idealen Grenzfall; der Gültigkeitsbereich ist somit das Gebiet der Zustandsgleichung, wobei die Wirkung der die physikalischen Gesetze nicht befriedigenden Abhängigkeiten relativ zu den sie befriedigenden verschwindend klein ist.

Es scheint, daß die früher etwas kurz geratene Darstellung zu Mißverständnissen führt und somit einiger Erklärungen bedarf.

1. Zuerst ist es notwendig, zu betonen, daß die isothermischen, adiabatischen und isochorischen Linien[1]) selbstverständlich die umkehrbaren Prozesse darstellen, da die Gibbssche graphische Methode nur auf solche Prozesse anwendbar ist.

Das Prinzip der Äquivalenz der pv- und ST-Flächen gilt nicht „nur für umkehrbare geschlossene Kreisprozesse"[2]), sondern bloß für entsprechende Flächen, d. h. die betrachteten Flächen in beiden Diagrammen sollen durch Linien derselben Prozesse von einem und demselben Körper begrenzt werden. Nur in diesem Falle stellen nach der physikalischen Interpretation die Konturen dieser Flächen im pv- und ST-Diagramm überhaupt einen und denselben Kreisprozeß dar.

---

[1]) ZS. f. Phys. **25**, 134, 1924, Fig. 1.

[2]) Zitate aus „Entgegnung" von Herrn Helmuth Hausen, ZS. f. Phys. **30**, 277, 1924.

Die Arbeit W^J und die Wärme Q^J auf der Strecke J der Isotherme kann man mit Benutzung des Gibbsschen Symbolismus so ausdrücken[1]):

$$W^J = \sum^{[J,\, v'',\, p^0,\, v']} \frac{1}{\gamma} \delta A \tag{1}$$

und

$$Q^J = \sum^{[J,\, S'',\, T^0,\, S']} \frac{1}{\gamma} \delta A. \tag{2}$$

Trotzdem, daß man die Flächen

$$\sum^{[J,\, v'',\, p^0,\, v']} \frac{1}{\gamma} \delta A \quad \text{und} \quad \sum^{[J,\, S'',\, T^0,\, S']} \frac{1}{\gamma} \delta A$$

als Flächen der Kreisprozesse betrachten kann, sind sie im allgemeinen nicht gleich. Sie können aber in einigen besonderen Fällen gleich sein, wobei es möglich ist, ohne Änderung der Größen der betrachteten Flächen, die Linien p^0 und v'', v' durch T^0 bzw. S'', S' zu ersetzen, was namentlich unter der Bedingung $C_v = f(T)$ zutrifft[2]).

2. Da es kein Versuchsmaterial bei $T = 0$ gibt, so ist unsere Vorstellung über die Vorgänge beim absoluten Nullpunkt von dem Standpunkte der klassischen Thermodynamik nichts anderes als eine mehr oder weniger gelungene Extrapolation.

Auch in dem Falle, daß man auf den experimentellen Gesetzmäßigkeiten fußt, die z. B. von Nernst und Grüneisen und Goens[3]) festgestellt sind, nach welchen der isobarische Dilatationskoeffizient einiger Körper bei tiefen Temperaturen qualitativ ähnlichen Gesetzen, wie die spezifische Wärme, folgt, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T=0}$ gleich Null oder unendlich groß ist.

Der erste Fall tritt beim sogenannten „quasipermanenten" Gleichgewicht ein, bei welchem der Körper, befinde er sich im festen oder flüssigen Aggregatzustande, absolut inkompressibel ist. Der zweite entspricht im gasförmigen Zustande dem sogenannten „permanenten" Gleichgewicht, bei welchem die Entropie einen Maximalwert hat, die Temperatur dem absoluten Nullpunkte unendlich nahe liegt und endliche Volumenänderungen des Systems ohne merklichen Arbeitsverlust (bzw.

---

[1]) „Similar expressions may be found for the work and the heat of a path which is not a circuit. For this case may be reduced to the preceding by the cosideration that $W = 0$ for a path on an isometric or on the line of no pressure, and $H = 0$ ($Q = 0$, Bemerkung vom Verf.) for a path on an isentropic or on the line of absolute cold." Trans. Connecticut Acad. **2**, 315, April—Mai, 1873.

[2]) W. Jazyna, ZS. f. Phys. **25**, 133, 1924 und **27**, 254, 1924.

[3]) Siehe z. B. An. d. Phys. **39**, 257, 1912; ebenda **75**, 23, 1924 und Phys. ZS. **24**, 506, 1923.

Arbeitsgewinn) sich abspielen. In beiden Fällen kann der Körper auf der Nullpunktsisotherme keine äußere Arbeit leisten oder aufnehmen.

Zum letzteren Schluß führt mit Notwendigkeit auch das Nernstsche Wärmetheorem, nach welchem bei $T = 0$ auch die Entropie $S = 0$ und daher $v = f(T, S) = \text{const}$ sein muß[1]), d. h. daß wenigstens für betrachtete Systeme bei $T = 0$ die Zustandsänderungen im thermodynamischen Sinne unmöglich sind und die Systeme sich in Ruhe befinden.

3. Was nun die Koinzidenz der Nulldruckisobare mit der Nullpunktsisotherme im ST-Diagramm betrifft, so ist sie, wie es früher gezeigt wurde[2]), für die Vollständigkeit des reziproken Theorems im allgemeinen nicht nötig, sondern nur unter der Bedingung $C_v = f(T)$, die eine sehr wesentliche Rolle spielt.

Wenn wir die Grenzen des physikalischen Satzes auf demselben Gebiete bestehen lassen wollen, „wo auch sein Inhalt liegt: in der beobachteten Natur und nicht im beobachtenden Menschen", so können wir im allgemeinen nur die physikalisch-möglichen Fälle beachten. Von diesem Gesichtspunkte aus kommt man, abgesehen von der speziellen Form der Zustandsgleichung, a priori notwendigerweise zu dem Schluß, daß bei dem isobarischen Prozeß mit wachsendem Volumen die Entropie S immer zunimmt, wenn nur die Bedingung $C_v = f(T)$ immer erfüllt ist. Also, wenn nun die Nulldruckisobare mit der Nullpunktsisotherme im ST-Diagramm nicht zusammenfällt, muß man, um der Eigenschaftsbedingung

$$C_p - C_v = -AT\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

zu genügen, wenigstens eine physikalisch-unmögliche Annahme machen.

Ist diese Annahme über C_p und C_v auf der linken oder über $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ auf der rechten Seite[3]) der letzteren Gleichung gemacht, so ändert es selbst-

---

[1]) Da unter der Bedingung $C_v = f(T)$ die Funktion $f(T, S)$ eindeutig sein muß.

[2]) ZS. f. Phys. **27**, 254, 1924, Fig. 2.

[3]) Hier kann natürlich nur eine den Gleichungszuständen entsprechende Größe von $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ in Betracht kommen, da es sich um die Zustandsgleichung der Körper handelt (vgl. z. B. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik § 154, 169 u. a., 1905). Im Falle der größtmöglichen Allgemeinheit, wenn wir die innere Energie als physikalisch-chemische Gesamtenergie betrachten wollen, bildet die Bedingung $C_v < 0$ nicht selbst, sondern im Zusammenhang mit $C_v = f(T)$, eine physikalische Unmöglichkeit.

verständlich in den Schlußfolgerungen nichts, da jedenfalls solche Systeme nicht physikalische Systeme sind und das reziproke Theorem nur zu letzteren gehört. Dies gibt auch eine ausführliche Erklärung dafür, daß man nicht entscheiden kann, ob irgend eine Zustandsgleichung mit dem zweiten Hauptsatz überhaupt nicht im Widerspruch steht, wenn sich nur in einem vielleicht auch sehr weiten Bereich einige Eigenschaften oder Zustände nach obiger Gleichung qualitativ richtig beschreiben lassen.

Es sei noch auf folgendes hingewiesen. Wenn der zweite Hauptsatz als ein allgemeines physikalisches Prinzip betrachtet wird, das die Vorgänge in der Natur eindeutig bestimmt, die Zustandsgleichung aber nur als ein mehr oder weniger gelungenes Schema, das nur in einem Bereich und nur mit gewisser Annäherung natürliche Vorgänge illustriert, so ist es schon von vornherein unwahrscheinlich, daß in Wirklichkeit eine endliche Zustandsgleichung existiert, die jede Möglichkeit des Widerspruches mit dem zweiten Hauptsatz ausschließt.

Solche Gleichung bildet nur einen idealen Grenzfall. Es kommt also nur darauf an, ein entsprechendes Kriterium festzustellen.

Ein solches Kriterium, namentlich für Zustandsgleichungen, die der Bedingung $C_v = f(T)$ unterliegen, gibt das reziproke Theorem.

4. Von diesem Gesichtspunkte aus kann man den Gültigkeitsbereich jeder Zustandsgleichung als solches Gebiet betrachten, wobei die Wirkung der die physikalischen Gesetze nicht befriedigenden Abhängigkeiten im Verhältnis zu den befriedigenden verschwindend klein ist.

In der Tat liegt der Gültigkeitsbereich der Zustandsgleichungen, die der Bedingung $C_v = f(T)$ genügen, auf dem Gebiete der großen Volumina und bei nicht zu tiefen Temperaturen, d. h. dort, wo die Abhängigkeit der inneren Energie U von dem Volumen v relativ zu derjenigen von der Temperatur T vernachlässigt ist. Mit abnehmenden Volumina und abnehmender Temperatur wächst, wenn der Körper sich der Sättigungsgrenze nähert, die Abhängigkeit der inneren Energie U vom Volumen und ebenfalls die Abweichung der Zustandsgleichungen von der Wirklichkeit. Endlich verlieren in dem Gebiete, wo die innere Energie U eine Funktion hauptsächlich des Volumens ist und die Abhängigkeit von der Temperatur fast verschwindet, nämlich im sogenannten labilen Bereich des Sättigungsgebietes, die betrachteten Zustandsgleichungen völlig ihre unmittelbare physikalische Bedeutung.

Wenn dies nicht als ein Zufall betrachtet werden kann, so scheint es auch eine starke Stütze des reziproken Theorems zu sein.

Leningrad 7. September 1924.

Über die physikalische Bedeutung des reziproken Theorems.

Von **Witold Jazyna** in Leningrad.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 4. Oktober 1924.)

Wir bezeichnen die mechanische Wirkung der Konstitution der Moleküle mit Γ und nennen sie aktive oder direkte Wirkung und die kalorische bzw. mit $C(\Gamma)$ und nennen sie passive oder indirekte Wirkung. Dann läßt sich das reziproke Theorem in folgender Weise formulieren: Wenn bei der isothermischen Änderung der inneren Energie des Systems die kalorische Wirkung $C(\Gamma)$ der „Konstitution" gleich Null ist, muß auch die mechanische Wirkung Γ gleich Null werden. Die Erfahrung lehrt, daß in einem weiten Bereich der Zustände die Ungleichung $C(\Gamma) \gg \Gamma$ gilt. Da bei großen Volumina Γ zu vernachlässigen ist, so kann man die Abweichungen der Gase vom Idealzustand als Folge fast ausschließlich der passiven Wirkung $C(\Gamma)$ betrachten.

Die Moleküle sind nicht einfache homogene Körper, sondern sehr komplizierte Gravitationssysteme. Wenn wir den Komplex der Eigenschaften (räumliche Ausdehnung, Gravitation u. a.), die die Konstitution der Moleküle bestimmen, der Einfachheit halber als „Konstitution" der Moleküle bezeichnen, so kann man die isothermische Änderung der inneren Energie als eine Folge der Konstitution betrachten, die in zwei verschiedenen Weisen wirkt:

a) direkt, durch Kohäsionskräfte; der Effekt dieser Wirkung, die rein mechanischen Charakter hat, bezeichnen wir mit Γ und nennen sie aktive, direkte oder mechanische Wirkung;

b) indirekt, durch Spaltung (Dissoziation) der komplexen Moleküle in einfachere und Assoziation; diese Wirkung, die eine Veränderung der spezifischen Wärme C_v ausübt, bezeichnen wir mit $C(\Gamma)$ und nennen sie passive, indirekte oder kalorische Wirkung.

Auf graphisch-analytischem Wege läßt sich dies folgendermaßen erklären.

Die elementare Änderung der inneren Energie bei einem isothermischen Prozeß läßt sich bekanntlich durch den Ausdruck

$$dU_T = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv = (l - Ap)_T dv \qquad (1)$$

darstellen, wobei l die latente Dilatationswärme bedeutet.

Da[1])

$$l = A\int_0^T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT + A\int_0^T T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dT$$

oder, wenn wir den inneren Druck (Kohäsionsdruck) mit p_0 bezeichnen,

$$l = A\,(p + p_0) + \int_0^T \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T dT \tag{2}$$

ist, so folgt aus (1) und (2)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = Ap_0 + \int_0^T \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T dT. \tag{3}$$

Die Betrachtung der rechten Seite der Gleichung (3) führt zu folgendem Schluß (Fig. 1).

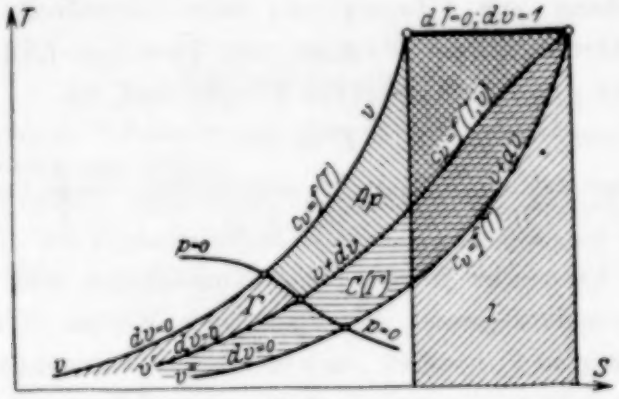


Fig. 1.

1. Ap_0 drückt die direkte Wirkung Γ des Gravitationsfeldes aus, das durch die Fläche

$$\sum^{[v,\,p^0,\,v',\,T^0]} \frac{1}{\gamma}\,\delta A$$

darstellbar ist, d. h.

$$\Gamma = Ap_0; \tag{4}$$

2. $\int_0^T \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T dT$ drückt die kalorische Influenz $C(\Gamma)$ der Konstitution der Moleküle aus, die man durch die Fläche

$$\sum^{[v',\,v'',\,T^0]} \frac{1}{\gamma}\,\delta A$$

[1]) Siehe z. B. A. Brandt, Ann. d. Phys. **73**, 415, 1924. Hier und auch früher (ZS. f. Phys. **27**, 254, 1924) ist indessen eine etwas andere Bezeichnung benutzt: der Wert des Integrals $\int_0^T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT$ ist an der unteren Grenze, d. h. bei $T = 0$ durch $-p_0$, anstatt p_0 nach A. Brandt, und folglich der Kohäsionsdruck durch p_0 anstatt z bezeichnet.

darstellen kann, d. h.

$$C(\Gamma) = \int_0^T \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T dT. \tag{5}$$

Folglich wird nach (3), (4) und (5)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = \Gamma + C(\Gamma). \tag{6}$$

Nehmen wir an, daß bei irgend einem System keine kalorische Wirkung existiert, d. h. daß $C_v = f(T)$ und danach

$$C(\Gamma) = 0$$

ist.

Dann muß auch auf Grund des reziproken Theorems[1])

$$\Gamma = 0$$

sein, d. h. die Moleküle des Systems sind entweder mathematische Punkte (Systeme von Clapeyron) oder räumlich ausgedehnte gravitationsfreie Körper (Systeme von Tumlirz-Linde). Falls die Moleküle nicht gravitationsfreie Körper sind, ist

$$\Gamma \neq 0.$$

Das System solcher Körper ist assoziierbar, somit muß auch

$$C(\Gamma) \neq 0$$

sein, d. h. die kalorische Wirkung der Konstitution muß von Null verschieden sein; anders gesagt, die spezifische Wärme C_v soll nicht bloß von der Temperatur T, sondern auch noch von Volumen v abhängen.

Von diesem Standpunkte aus kann man das reziproke Theorem in folgender Weise formulieren.

Wenn bei isothermischer Änderung der inneren Energie des Systems, die kalorische Wirkung der Konstitution der Moleküle gleich Null ist, muß auch die direkte Wirkung gleich Null werden. Sobald wir in Betracht ziehen, daß die Vernachlässigung der Gravitationswirkung Γ, keineswegs aber auch die der kalorischen Wirkung $C(\Gamma)$, nicht zu einer merklichen Abweichung von der Theorie, vielmehr zu einer guten Übereinstimmung mit der Erfahrung führt, so kann man daraus schließen, daß in einem sehr weiten Bereich der Zustandsänderungen, besonders in der Nähe des Sättigungsgebiets, die Ungleichheit

$$C(\Gamma) \gg \Gamma$$

gilt.

Da unter den Eigenschaften, die die Konstitution der Moleküle bestimmen, die räumliche Ausdehnung und das molekulare Gravitationsfeld

[1]) W. Jazyna, ZS. f. Phys. **25**, 133, 1924; **27**, 254, 1924 und die vorstehende Mitteilung.

eine sehr wesentliche Rolle spielen und die direkte Wirkung Γ der Konstitution bei großen Volumina verschwindend klein ist, so können wir den folgenden Satz aussprechen. Die Abweichung der Gase vom Idealzustand ist eine Folge der räumlichen Ausdehnung der Moleküle und besonders der kalorischen Wirkung ihres Gravitationsfeldes.

Diese Betrachtungen lassen erkennen, warum die von M. Jakob, R. Plank und Eichelberg vorgeschlagene Methode Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung liefert.

Leningrad, 1. Mai 1924.

Berichtigungen.

Zu der Arbeit von G. I. Pokrowski: Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion [1]), sind folgende Änderungen nötig:

1. S. 69, Tab. 4, erste Spalte, fünfte Zeile: lies 40 statt — 40.
2. S. 71. Die Formeln müssen folgendermaßen geändert werden:

$$\frac{1}{2}\lambda > h\cos\frac{i+r}{2},$$

$$\frac{1}{2}\lambda = h\cos\frac{i+\psi}{2}.$$

[1]) ZS. f. Phys. **30**, 66—72, 1924.

Autorenregister.

Burger, H. C. s. Ornstein.

Butkow, K. Über die experimentelle Bestimmung der Aberrationen mit Hilfe des Twymanschen Interferometers. S. 268.

Czerny, M. und Hettner, G. Messungen der thermischen Gleitung von Gasen. S. 258.

Dreisch, Th. Die Absorptionskoeffizienten einiger Flüssigkeiten und ihrer Dämpfe im Ultraroten unterhalb 3 μ. S. 200.

Ewald, P. P. Über den Brechungsindex für Röntgenstrahlen und die Abweichungen vom Braggschen Reflexionsgesetz. S. 1.

Fassbender, Maria. Untersuchungen über das negative Stickstoffbandenspektrum. S. 73.

Frenkel, J. Zur Theorie der Kohäsionskräfte in festen Dielektrika II. S. 50.

Gans, Richard. Molekulare Lichtzerstreuung in Flüssigkeiten. S. 231.

Gudden, B. und Pohl, R. Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen. S. 14.

Günther-Schulze, A. Einige neue charakteristische Abstände bei der Glimmentladung. S. 175.

Gyemant, A. Die Hydratation der Ionen. S. 240.

Halpern, Otto. Zur Theorie der Röntgenstrahlstreuung. S. 153.

Hanle, Wilhelm. Über magnetische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz. S. 93.

Hausen, Helmuth. Bemerkung über den Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme c_v der inneren Energie U und der Zustandsgleichung der Körper auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. S. 277.

— Zur physikalischen Begründung des sogenannten „reziproken Theorems“. S. 280.

Henning, F. Über die effektive Wellenlänge von Farbgläsern bei der optischen Pyrometrie. S. 285.

Hettner, G. s. Czerny.

Holborn, L. und Otto, J. Über die Isothermen von Helium, Stickstoff und Argon unterhalb 0°. S. 320.

Jazyna, Witold. Zum Beweis und zur Begründung des reziproken Theorems. S. 372.

— Über die physikalische Bedeutung des reziproken Theorems. S. 376.

— Berichtigung. S. 92.

Jordan, P. Zur Theorie der Quantenstrahlung. S. 297.

Kasarnowski, Leo. Zur Geschichte der Erzeugung gerader und gebrochener Relativfrequenzen mit Eisendrosseln ohne Vormagnetisierung. S. 225.

Landé, A. Über den quadratischen Zeemaneffekt. S. 329.

Lindau, P. Über den Bau der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden. S. 187.

Müller, Max. Berichtigungen. S. 340.

Nádai, A. Über die Gleit- und Verzweigungsflächen einiger Gleich-

gewichtszustände bildsamer Massen und die Nachspannungen bleibend verzerrter Körper. S. 106.

Ornstein, L. S. u. Burger, H. C. Lichtbrechung und Zerstreuung nach der Lichtquantentheorie. S. 253.

Otto, J. s. Holborn.

Pohl, R. s. Gudden.

Pokrowski, G. I. Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion. S. 66.

— Berichtigungen. S. 379.

— s. Woronkoff.

Schaposchnikow, K. Newtonsche Mechanik und Lichtquanten. S. 228.

Schrödinger, Erwin. Über die Rotationswärme des Wasserstoffs. S. 341.

Semenoff, N. Über die Berechnung der magnetischen Momente der Atome. S. 151.

Stücklen, Hildegard. Das Absorptionsspektrum des neutralen und des ionisierten Cadmiumatoms im Unterwasserfunken. S. 24.

Stumpf, Felix. Zur Frage der Quecksilberisotopen. S. 173.

Thirring, Hans. Bemerkung zu einem Einwand gegen die spezielle Relativitätstheorie. S. 63.

Walter, B. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Wellenlänge einer Absorptionsgrenze, sowie über die *K*-Absorptionsgrenzen des Nickels und des Zinks. S. 350.

— Über die Niveauwerte der Röntgenspektren der chemischen Elemente. S. 357.

Wessel, Walter. Zur Messung der Gitterenergie von Kristallen. S. 217.

Wiegand, E. Über die Gesamtstrahlung des Leuchtkörpers der Nernstlampe bei verschiedenen Temperaturen. S. 40.

Woronkoff, G. P. u. Pokrowski, G. I. Über die Polarisation des Lichts bei Reflexion an diffus reflektierenden Körpern. S. 139.

Register für Band 26 bis 30.

Anderson, Wilhelm. Über die Existenzmöglichkeit von kosmischem Staube in der Sonnenkorona **28**, 299.

Arkadiew, W. Über magnetische und elektrische Spektroskopie **27**, 37.

— Magnetische Spektra von Eisen- und Nickeldrähten für zentimeterlange Hertzsche Wellen **28**, 11.

Bäcklin, Erik. Notiz über die Erregung der sogenannten Funkenlinien in der *K*-Reihe der Röntgenspektren und die Theorie von Wentzel **27**, 30.

Balandin, A. Über einen Zusammenhang zwischen der chemischen Affinität und den infraroten Spektren der chemischen Verbindungen **26**, 145.

Bean, David. Über die Änderung des logarithmischen Dekrements eines physikalischen Pendels **29**, 360.

Becker, Karl. Über die Entwicklung des Drehkristallverfahrens. (Bemerkung zu der Arbeit von Polanyi, Schiebold und Weissenberg) **27**, 394.

— u. Becker-Rose, Herta. Notiz über das Nachleuchten des Calciumwolframats nach der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen **29**, 343.

Becker, Richard. Über Absorption und Dispersion in Bohrs Quantentheorie **27**, 173.

— Eine einfache kinetische Ableitung der Ionisierungs- und Dampfdruckgleichung **28**, 256.

Becker-Rose, Herta s. Becker, Karl **29**, 343.

Beekman, W. J. und Oudt, F. Zum Parallelismus der Schwärzungskurven **29**, 267.

Bleeker, Frl. C. E. und Bongers, I. A. Intensitätsmessungen in Flammenspektra **27**, 195.

Bodócs, Stephan. Die Verallgemeinerung des „Hyperbelsatzes der geometrischen Optik" **28**, 114.

Bongers, I. A. s. Bleeker, Frl. C. E. **27**, 195.

Born, M. Über Quantenmechanik **26**, 379.

Bose, Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese **26**, 178.

Bose, S. N. Wärmegleichgewicht im Strahlungsfeld bei Anwesenheit von Materie **27**, 384.

Bothe, W. Die Emissionsrichtung durch Röntgenstrahlen ausgelöster Photoelektronen **26**, 59.

— Theoretische Betrachtungen über den Photoeffekt **26**, 74.

— u. Geiger, H. Ein Weg zur experimentellen Nachprüfung der Theorie von Bohr, Kramers und Slater **26**, 44.

Bruggencate, P. ten. Über eine Absorption des Lichtes bei offenen Sternhaufen **29**, 243.

— s. Kienle, H. **28**, 373.

Bucherer, A. H. Die Masse als Funktion des Schwerepotentials **26**, 188; Nachtrag dazu **28**, 335.

Burger, H. C. s. Ornstein, L. S. **26**, 57; **28**, 135; **29**, 241; **30**, 253.

Butkow, K. Über die experimentelle Bestimmung der Aberrationen mit Hilfe des Twymanschen Interferometers **30**, 268.

Cilliers, Andries C. s. Gerlach, Walther **26**, 106.

Coehn, Alfred u. Curs, Alfred. Studien zur Berührungselektrizität: Die Ladung von Metallen gegen Dielektrika. **29**, 186.

— und Duhme, Emil. Studien zur Berührungselektrizität: Über den Strudeleffekt an flüssigen Metallen **27**, 358.

Curs, Alfred s. Coehn, Alfred **29**, 186.
Czerny, M. Über die Strahlungsemission des Platins **26**, 182.
— und Hettner, G. Messungen der thermischen Gleitung von Gasen **30**, 258.
Dahmen, W. Über das Funkenspektrum des Kaliums. I. Mitteilung **29**, 264.
Dessauer, Friedrich und Herz, Richard. Zur Härteverteilung der gestreuten Röntgenstrahlen **27**, 56.
Donat, K. Über sensibilisierte Fluoreszenz **29**, 345.
Dreisch, Th. Die Absorptionskoeffizienten einiger Flüssigkeiten und ihrer Dämpfe im Ultraroten unterhalb 3μ **30**, 200.
Duhme, Emil s. Coehn, Alfred **27**, 358.
Einstein, A. Zur Theorie der Radiometerkräfte **27**, 1.
— Wärmegleichgewicht im Strahlungsfeld bei Anwesenheit von Materie **27**, 392.
Eucken, A. und Fried, F. Über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase **29**, 36.
— Karwat, E. und Fried, F. Die Konstante i der thermodynamischen Dampfdruckgleichung bei mehratomigen Molekeln **29**, 1.
Ewald, P. P. Über den Brechungsindex für Röntgenstrahlen und die Abweichungen vom Braggschen Reflexionsgesetz **30**, 1.
— W. und Polanyi, M. Plastizität und Festigkeit von Steinsalz unter Wasser **28**, 29.
Falkenhagen, H. Zum Paschen-Back-Effekt des H-Atoms **28**, 1.
Fassbender, Maria. Untersuchungen über das negative Stickstoffbandenspektrum **30**, 73.
Fermi, E. Über die Wahrscheinlichkeit der Quantenzustände **26**, 54.
— Über die Theorie des Stoßes zwischen Atomen und elektrisch geladenen Teilchen **29**, 315.
Fock, V. Zur Berechnung der Beleuchtungsstärke **28**, 102.
Frenkel, J. Theorie der Adsorption und verwandter Erscheinungen **26**, 117.
— Beitrag zur Theorie der Metalle **29**, 214.
Frenkel, J. Zur Theorie der Kohäsionskräfte in festen Dielektrika. II. **30**, 50.
Freundlich, Erwin und Hochheim, Ernst. Über den Ursprung der sogenannten Cyanbande bei 3883 Å **26**, 102.
Fricke, Hugo und Glasser, O. Über die durch Röntgenstrahlen in Elementen niederen Atomgewichts ausgelösten sekundären Elektronen **29**, 374.
Fried, F. s. Eucken, A. **29**, 1 und 36.
Friese, J. und Waetzmann, E. Relative Temperaturmessungen in stehenden Schallwellen **29**, 110.
Füchtbauer, Chr., Waibel, F. und Holm, E. Über eine Absorptionslinie des Jodatoms **29**, 367.
Gans, Richard. Die Ausbreitung und Zerstreuung des Lichtes in optisch aktiven Substanzen **27**, 164.
— Bemerkung zur reversiblen Permeabilität **29**, 270.
— Molekulare Lichtzerstreuung in Flüssigkeiten **30**, 231.
Geiger, H. Über die Wirkungsweise des Spitzenzählers **27**, 7.
— s. Bothe, W. **26**, 44.
Geiss, W. Das Fließen von Einkristallen **29**, 78.
Gerlach, Walther. Notiz zu einer Beobachtung von Marshall Holmes am Faraday-Effekt **26**, 143.
— und Cilliers, Andries C. Magnetische Atommomente **26**, 106.
Glasser, O. s. Fricke, Hugo **29**, 374.
Gleich, G. v. Die Vieldeutigkeit in der Relativitätstheorie **28**, 329.
Goens, E. s. Grüneisen, E. **26**, 235, 250; **29**, 141.
Grebe, L. und Kriegesmann, L. Über den Energieverbrauch bei der Ionisation der Luft durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge **28**, 91.
Grüneisen, E. und Goens, E. Untersuchungen an Metallkristallen. I. Elastische Konstanten von Zink und Cadmium. **26**, 235.
— — Untersuchungen an Metallkristallen. II. Spezifische Wärme und elektrischer Widerstand von Zink und Cadmium. **26**, 250.

Grüneisen, E. und Goens, E. Untersuchungen an Metallkristallen. III. Thermische Ausdehnung von Zink und Cadmium **29**, 141.

Grützmacher, Martin. Über die Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeitsgemischen **28**, 342.

Guckel, M. s. Kohn, H. **27**, 305.

Gudden, B. Die Reichweiten der α-Strahlen von UI und UII und die Gültigkeit der Geiger-Nuttallschen Beziehung **26**, 110.

— und Pohl, R. Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen **30**, 14.

Günther-Schulze, A. Kathodenfall, Stromstärke und Fallraumdicke der Glimmentladung in Gemischen von Gasen, die chemisch nicht miteinander reagieren **28**, 129.

— Über die Existenz des Lichtbogens bei nicht glühender Kathode **28**, 325.

— Einige neue charakteristische Abstände bei der Glimmentladung **30**, 175.

Gyemant, A. Eine neue Methode zur Messung des Fluoreszenzlichtes fester Körper **26**, 223.

— Die Hydratation der Ionen **30**, 240.

Hagenbach, A. u. Wehrli, M. Sondenmessungen am Lichtbogen mit Hochfrequenzströmen **26**, 23.

Hahn, Otto und Meitner, Lise. Das β-Strahlenspektrum von Radium und seine Deutung **26**, 161.

Halpern, Otto. Zur Theorie der Röntgenstrahlstreuung **30**, 153.

Hanle, Wilhelm. Über magnetische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz **30**, 93.

Hansen, G. Intensitätsmarken auf photographischen Platten **29**, 356.

Hassel, O. und Mark, H. Über die Struktur der isomorphen Verbindungen $(NH_4)_3ZrF_7$ und $(NH_4)_3HfF_7$ **27**, 89.

Hausen, Helmuth. Bemerkung über den Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme c_v, der inneren Energie U und der Zustandsgleichung der Körper auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. (Entgegnung auf die gleichnamige Arbeit von Herrn Witold Jazyna.) **30**, 277.

Hausen, H. Zur physikalischen Begründung des sogenanten „reziproken Theorems". (Entgegnung auf die gleichnamige Arbeit von Herrn Witold Jazyna.) **30**, 280.

Heegner, Kurt. Über Selbsterregungserscheinungen bei Systemen mit gestörter Superposition **29**, 91.

Heisenberg, W. Über den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten. II. Stabilität und Bildungswärme dreiatomiger Molekeln und Ionen **26**, 196.

— Über eine Abänderung der formalen Regeln der Quantentheorie beim Problem der anomalen Zeemaneffekte **26**, 291.

Henning, F. Über die effektive Wellenlänge von Farbgläsern bei der optischen Pyrometrie **30**, 285.

— und Heuse, W. Über ein Mikropyrometer mit spektraler Zerlegung und die optisch beobachteten Schmelzpunkte einiger Platinmetalle **29**, 157.

Herz, Richard s. Dessauer, Friedrich **27**, 56.

Hettner, G. Zur Theorie des Radiometers **27**, 12.

— s. Czerny, M. **30**, 258.

Heuse, W. s. Henning, F. **29**, 157.

Hochheim, Ernst s. Freundlich, Erwin **26**, 102.

Hoffmann, Fr. Über die relative Helligkeit schwarzer Strahlung beim Gold- und Platinschmelzpunkt **27**, 285.

Holborn, L. und Otto, J. Über die Isothermen von Helium, Stickstoff und Argon unterhalb 0° **30**, 320.

Holm, E. s. Füchtbauer, Chr. **29**, 367.

Hulthèn, E. u. Johansson, G. Untersuchung über das zweite positive Stickstoffspektrum. Messungen der Banden 3536, 3755, 3805 **26**, 308.

Issendorff, J. von s. Schottky, W. **26**, 85.

Jazyna, Witold. Zur physikalischen Begründung des sogenannten „reziproken Theorems" **27**, 254.

— Die thermodynamische Invariante und die spezifische Wärme beim absoluten Nullpunkt **28**, 371.

— Berichtigung dazu **30**, 92.

Jazyna, Witold. Zum Beweis und zur Begründung des reziproken Theorems **30**, 372.
— Über die physikalische Bedeutung des reziproken Theorems **30**, 376.
Johansson, G. s. Hulthèn, E. **26**, 308.
Jordan, P. Zur Theorie der Quantenstrahlung **30**, 297.
Julius, W. H. Die Rotverschiebungen der Fraunhoferschen Linien **27**, 23.
Kasarnowski, Leo. Zur Geschichte der Erzeugung gerader und gebrochener Relativfrequenzen mit Eisendrosseln ohne Vormagnetisierung **30**, 225.
Kawrat, E. s. Eucken, A. **29**, 1.
Kienle, H. und Bruggencate, P. ten. Die absolute Helligkeit der Plejadensterne **28**, 373.
Kohn, H. und Guckel, M. Untersuchungen am Kohlelichtbogen; Dampfdruckbestimmungen des Kohlenstoffs **27**, 305.
Kornfeld, H. Über den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten. III. **26**, 205.
Kramer, Walter. Die Gleichrichtwirkung des sogenannten elektrostatischen Relais und die Erklärung der Wirkungsweise der Kontaktdetektoren **27**, 74.
Kratzer, A. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Tartakowsky: „Zur Theorie der Bandenspektra“ **26**, 40.
Kriegesmann, L. s. Grebe, L. **28**, 91.
Küstner, Hans. Die Empfindlichkeit der Selenzelle auf Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge **27**, 124.
Ladenburg, Rudolf. Der quadratische elektrische Effekt an den *D*-Linien des Natriums in Absorption (inverser Starkeffekt) **28**, 51.
Laer Kronig, Ralph de. Zur Einseitigkeit der Quantenstrahlung **29**, 383.
Lampa, Anton. Wie erscheint nach der Relativitätstheorie ein bewegter Stab einem ruhenden Beobachter? **27**, 138.
Landé, A. Über gestrichene und verschobene Spektralterme **27**, 149.
— Über den quadratischen Zeemaneffekt **30**, 329.
Landmann, S. Die Brownsche Bewegung desselben Probekörpers bei verschiedenen Gasdrucken **27**, 237.
Laporte, Otto. Die Struktur des Eisenspektrums. II. **26**, 1.
Lewschin, W. L. Über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. III. **26**, 274.
Lindau, P. Über den Bau der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden **26**, 343; **30**, 187.
Lorenz, E. und Rajewsky, B. Über einige Wirkungen von Strahlen. V. Die Bedeutung des Compton-Effektes für die Wirkung der Röntgenstrahlen **27**, 32.
Ludewig, P. und Reuther, F. Untersuchung der durch Radiumstrahlen hervorgebrachten Farbänderung von Kristallen mit Hilfe des Ostwaldschen Farbmeßverfahrens. II. Bestrahlung von farblosem und blauem Steinsalz **26**, 45.
Lüde, Kurt v. s. Suhrmann, Rud. **29**, 71.
Lüppo-Cramer. Studien über die Solarisation **29**, 387.
Lyon, Nikolaus. Über die elektrische Doppelbrechung von Gasen **28**, 287.
Mankenberg, Erwin. Allseitig schiefe Hellfeldbeleuchtung **29**, 272.
Mark, H. s. Hassel, O. **27**, 89.
Marx, Erich. Die Dimensionen der Einsteinschen Lichtquanten **27**, 248.
Masing, G. und Polanyi, M. Zur Reißverfestigung von Zink durch Kaltrecken **28**, 169.
Mecke, R. Zur Systematik der Bandenspektra **28**, 261.
Meitner, Lise. Über die Rolle der γ-Strahlen beim Atomzerfall **26**, 169.
— s. Hahn, Otto **26**, 161.
Müller, Max. Über die Abhängigkeit der Röntgenstrahlenausbeute von der Entladungsform **28**, 146. Berichtigungen **30**, 340.
Nádai, A. Über die Gleit- und Verzweigungsflächen einiger Gleichgewichtszustände bildsamer Massen und die Nachspannungen bleibend verzerrter Körper **30**, 106.
Netchaewa, N. s. Predwoditelew, A. **29**, 332.

Nikitin, N. Anwendung des Thomsonschen Kreises zur Untersuchung der magnetischen Spektra **29**, 288.
Nordheim, L. Statistische Entropie und Molekülzahl **27**, 65.
Oldenberg, Otto. Über die Einwirkung des Magnetfeldes und des elektrischen Feldes auf die ultraviolette Jodfluoreszenz **27**, 189.
— Über ein Lichtfilter für die Quecksilberlinie 2537 **29**, 328.
Ornstein, L. S. und Burger, H. C. Die Feinstruktur der gelben Heliumlinie 5876 Å **26**, 57.
— — Intensitäten der Komponenten im Zeemaneffekt **28**, 135.
— — Nachschrift **29**, 241.
— — Lichtbrechung und Zerstreuung nach der Lichtquantentheorie **30**, 253.
Otto, J. s. Holborn, L. **30**, 320.
Oudt, F. s. Beekman, W. J. **29**, 267.
Physikalisch-Technische Reichsanstalt. Gesetz über die Temperaturskale und die Wärmeeinheit **29**, 392.
— — Bekanntmachung über die gesetzliche Temperaturskale **29**, 394.
Plotnikow, W. A. Die Verpackungshypothese **28**, 339.
Pohl, R. s. Gudden, B. **30**, 14.
Pohlmeyer, Werner. Über das β-Strahlenspektrum von ThB + C **28**, 216.
Pokrowski, G. I. Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion **30**, 66. Berichtigungen **30**, 379.
— s. Woronkoff, G. P. **30**, 139.
Polanyi, M. s. Ewald, W. **28**, 29.
— s. Masing, G. **28**, 169.
Pool, G. M. Die Messung der Absorption im ultravioletten Spektrum **29**, 311.
Predwoditelew, A. u. Netchaewa, N. Über die Wirkung der Schichtdicke auf den photoelektrischen Effekt in Farbstoffen **29**, 332.
Pringsheim, Peter u. Reimann, A. L. Über die Fluoreszenz des Benzoldampfes bei monochromatischer Erregung **29**, 115.
Rajewsky, B. s. Lorenz, E. **27**, 32.
Reimann, A. L. s. Pringsheim, P. **29**, 115.
Reuther, F. s. Ludewig, P. **26**, 45.
Riede, Alfred. Galvanische Leitfähigkeit und Halleffekt dünner Nickelschichten **28**, 177.
Rump, W. Über den Dopplereffekt beim Übergang von der Resonanzfluoreszenz zur Spiegelung **29**, 196.
Samuel, Rudolf. Über Ionisation von Kaliumdampf durch Licht **29**, 209.
Schaposchnikow, K. Newtonsche Mechanik und Lichtquanten **30**, 228.
Schiebold, E. Über graphische Auswertung von Röntgenphotogrammen **28**, 355.
Schierkolk, K. Das ultrarote Absorptionsspektrum des Ammoniaks **29**, 277.
Schmidt, Hermann. Zur Methode der logarithmischen Isochromaten **29**, 81.
Schottky, W. und Issendorff, J. von. Über die Wärmewirkung kathodischer Gehäuseströme in Quecksilberentladungen **26**, 85.
Schrödinger, Erwin. Über die Rotationswärme des Wasserstoffs **30**, 341.
Seelen, D. v. Über die elektrische Leitfähigkeit des Steinsalzkristalles **29**, 125.
Semenoff, N. Über die Berechnung der magnetischen Momente der Atome **30**, 151.
Senftleben, H. A. Bemerkungen zu meiner Publikation: „Zur Grundlegung der Quantentheorie" **28**, 95.
Sexl, Theodor. Zur Frage der elektrischen Ladungen submikroskopischer Probekörper. II. **26**, 371.
Siemens, Georg. Die Herleitung des Coulombschen Gesetzes aus den Maxwellschen Spannungen **27**, 118.
Simon, Franz. Zur elektrischen Leitfähigkeit der Metalle **27**, 157.
Skobelzyn, D. Über den Rückstoßeffekt der zerstreuten γ-Strahlen **28**, 278.
Smekal, Adolf. Zur Quantentheorie der radioaktiven Zerfallsvorgänge II. **28**, 142.
Stolt, Helge. Über die Existenz des Lichtbogens bei nicht glühender Kathode **26**, 95.
Strohhäcker, Immanuel. Entladungsspannungen in Wasserdampf **27**, 83.
Stücklen, Hildegard. Das Absorptionsspektrum des neutralen und des ionisierten Cadmiumatoms im Unterwasserfunken **30**, 24.
Stumpf, Felix. Zur Frage der Quecksilberisotopen **30**, 173.

Suhrmann, Rud. und Lüde, Kurt v. Die spezifische Wärme des Broms bei tiefen Temperaturen und seine chemische Konstante **29**, 71.

Szivessy, G. Über den elektrooptischen Kerreffekt bei Gasen **26**, 323.

— Zur Einstellungsgenauigkeit des Babinet-Soleilschen Kompensators **29**, 372.

Tartakowsky, P. Zur Aufstellung des mechanischen Korrespondenzprinzips **29**, 294.

Thirring, Hans. Bemerkung zu einem Einwand gegen die spezielle Relativitätstheorie **30**, 63.

Thoræus, Robert. Die *M*-Reihe von Wolfram **26**, 396.

Urey, H. C. Über den störenden Einfluß eines elektrischen Feldes auf den Zeemaneffekt von Spektrallinien **29**, 86.

Vogt, H. Die Massenabnahme der Sterne infolge Strahlung **26**, 139.

Volmer, Theodor. Über weiche Atomstrahlen **26**, 285.

Waetzmann, E. s. Friese, J. **29**, 110.

Waibel, F. s. Füchtbauer, Chr. **29**, 367.

Walter, B. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Wellenlänge einer Absorptionsgrenze, sowie über die *K*-Absorptionsgrenzen des Nickels und des Zinks **30**, 350.

— Über die Niveauwerte der Röntgenspektren der chemischen Elemente **30**, 357.

Warburg, E. Kritisches zu der Arbeit des Herrn W. Th. Anderson jr., The photolysis of potassium nitrate solutions **29**, 344.

Wasser, Emanuel. Der photoelektrische Effekt an submikroskopischen Quecksilberkugeln **27**, 203.

— Über die Abhängigkeit der Dichte submikroskopischer Quecksilberkugeln von der Gasadsorption an ihrer Oberfläche **27**, 226.

Wehrli, M. s. Hagenbach, A. **26**, 23.

Wentzel, Gregor. Zur Quantentheorie des Röntgenbremsspektrums **27**, 257.

— Dispersion und Korrespondenzprinzip **29**, 306.

Wessel, Walter. Zur Messung der Gitterenergie von Kristallen **30**, 217.

Wever, Franz. Über die Walzstruktur kubisch kristallisierender Metalle **28**, 69.

Wiegand, E. Über die Gesamtstrahlung des Leuchtkörpers der Nernstlampe bei verschiedenen Temperaturen **30**, 40.

Wiśniewski, Felix Joachim v. Über eine mögliche Lösung der Maxwellschen Gleichungen **27**, 102.

— Über die Absorptionsgrenzen der *K*-Reihe **28**, 231.

Witt, Holjer. Prüfung einer spektrometrischen Methode im langwelligen Spektrum **28**, 236.

— Über Serien im Absorptionsspektrum des Wasserdampfes **28**, 249.

Woronkoff, G. P. und Pokrowski, G. I. Über die Polarisation des Lichts bei Reflexion an diffus reflektierenden Körpern **30**, 139.

Würschmidt, Joseph. Die Bewertung der Güte von Dauermagneten **29**, 175.